

Eine coulometrische Methode zur EPR-spektroskopischen Bestimmung der Menge elektrochemisch erzeugter Radikale und ihre Anwendung auf die Reduktion von 2-Nitropropan

Inaugural-Dissertation

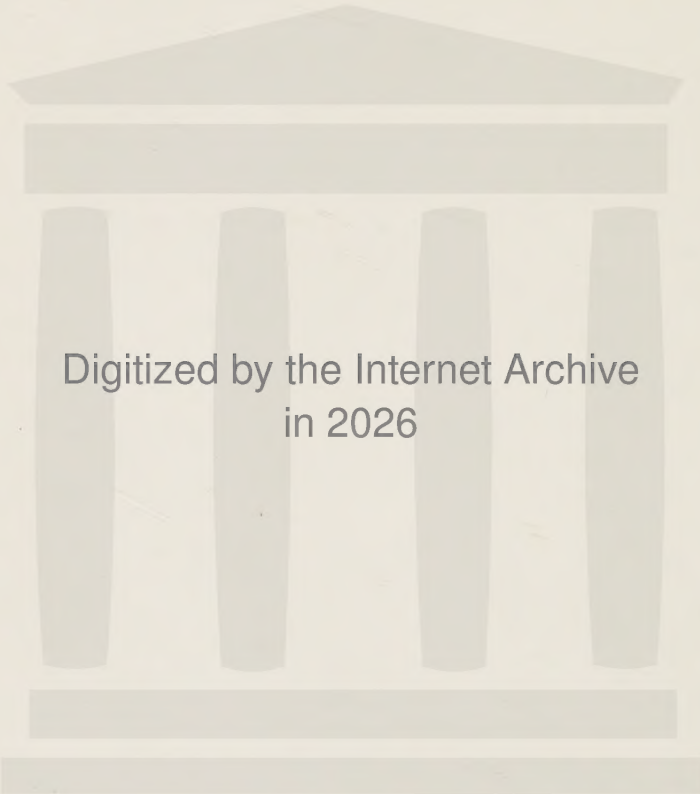
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereiches Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Fernando Gallusser

aus Bern (Schweiz)

1972



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Eine coulometrische Methode zur EPR-spektroskopischen Bestimmung der Menge elektrochemisch erzeugter Radikale und ihre Anwendung auf die Reduktion von 2-Nitropropan

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereiches Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Fernando Gallusser
aus Bern (Schweiz)



1. Gutachter: Prof. Dr. J.K. Dohrmann
2. Gutachter: Prof. Dr. K.J. Vetter

Tag der Promotion : 4. Februar 1972

Ce travail a été effectué à l'Institut de chimie physique de l'Université Libre de Berlin sous la direction scientifique de Monsieur le Professeur Dr. J.K. Dohrmann auquel je tiens à exprimer ma gratitude pour l'intérêt et le soutien permanent qu'il a porté à ce travail. Mes remerciements vont aussi au Directeur de l'Institut, Monsieur le Professeur Dr. K.J. Vetter pour toutes les facilités matérielles accordées, de même qu'à Madame F. Dietrich qui a effectué les mesures polarographiques ainsi que tous les dessins.

Inhaltsverzeichnis

Seite

1. <u>Einleitung und Problemstellung</u>	7
2. <u>Grundlagen der Eichmethode</u>	14
2.1. Elektrochemische Radikalerzeugung	14
2.2. Die Größe des Meßeffektes	19
2.3. Zusammenhang zwischen EPR-Signal und Radikalmenge	20
2.4. Bestimmung der für die Eichung zusätzlich notwendigen Größen	23
2.4.1. Überblick	23
2.4.2. Bestimmung des Feldformfaktors η_1	24
2.4.3. Bestimmung von $p = M_1/Y_{\max}$	27
2.4.4. Bestimmung des empirischen g^* -Faktors für Cu^{2+}	30
3. <u>Experimentelles</u>	32
3.1. Messanordnung	32
3.1.1. Elektrochemische Zelle	36
a) Elektroden	36
b) Meßzelle	38
3.1.2. Strömungsanordnung	39
a) Allgemeines	39
b) Magnetventil	41
c) Füllung der Apparatur	41
3.2. Ausführung der Eichmessungen	43
3.3. Ergebnisse	44
3.3.1. Integration der Cu^{2+} - bzw. Mn^{2+} -Signale	44
3.3.2. Ergebnis der Eichmessung	48
4. <u>Elektrochemische Messungen</u>	53
4.1. Einführung	53
4.2. Polarographische Untersuchungen	54
4.2.1. Meßanordnung	54
4.2.2. Substanzen	55
4.2.3. Ergebnisse der polarographischen Untersuchungen	56
a) Einfluß des Inhibitorzusatzes	56
b) Konzentrationsabhängigkeit des Grenzstromes	56
c) Einstellung des Tautomeriegleichgewichtes	58

4.3.	Wahl des Elektrodenmaterials für die Reduktion von 2-Nitropropan	60
4.3.1.	Einführung	60
4.3.2.	Experimentelle Durchführung	61
4.3.3.	Ergebnisse der Untersuchungen	62
4.4.	Untersuchungen an der rotierenden Scheibenelektrode	63
4.4.1.	Einführung	63
4.4.2.	Theoretische Übersicht	64
4.4.3.	Apparatur	66
4.4.4.	Ausführung der Messungen	69
4.4.5.	Ergebnisse	69
4.5.	Stromspannungskurven in der EPR-Küvette	71
4.5.1.	Apparatur	71
4.5.2.	Experimentelles	72
4.5.3.	Ergebnisse	73
5.	<u>Elektrochemische Erzeugung von 2-Nitropropan-Radikalanionen</u>	76
5.1.	Einführung	76
5.2.	Apparatur	77
5.3.	Experimentelles	77
5.4.	Ergebnisse	79
6.	<u>Integration des EPR-Spektrums des 2-Nitropropan-Radikalanions</u>	83
6.1.	Einführung	83
6.2.	Durchführung der Integration	83
6.3.	Ergebnisse der Integrationen	85
7.	<u>Methoden zur Bestimmung des Stromausbeutefaktors β</u>	88
7.1.	Einführung	88
7.2.	Galvanostatische Einschaltmessungen	88
7.3.	Ausschaltmessungen	92
7.4.	Stationäre Messungen	94
8.	<u>Bestimmung des Stromausbeutefaktors β</u>	97
8.1.	Galvanostatische Einschaltmessungen	97
8.1.1.	Apparatur	97
8.1.2.	Experimentelles	98
8.1.3.	Ergebnisse	99

	Seite
8.2. Ausschaltmessungen	103
8.2.1. Apparatur	103
8.2.2. Experimentelles	103
8.2.3. Ergebnisse	104
8.3. Stationäre Messungen	106
8.3.1. Apparatur	106
8.3.2. Experimentelles	106
8.3.3. Ergebnisse	107
9. <u>Diskussion</u>	110
9.1. Diskussion der Eichung	110
9.2. Diskussion über die Messungen am 2-Nitropropan	114
10. <u>Zusammenfassung</u>	118
11. <u>Literatur</u>	120

1. Einleitung und Problemstellung

Der Nachweis und die Identifizierung elektrochemisch erzeugter Radikalzwischenprodukte gelingt mit einer von Maki und Geske (1) entwickelten Technik, bei der sich der Meßelektrodenraum der elektrochemischen Zelle im Resonator eines Elektronenspinresonanzspektrometers befindet, so daß die kurzlebigen Zwischenprodukte sofort nach ihrer Bildung durch die EPR-Messung erfaßt werden. Diese Methode ist besonders gut geeignet, wenn die zu kurze Lebensdauer der Radikale ($t_{1/2}$ einige Sekunden) es nicht mehr erlaubt, die elektrochemische Reaktion außerhalb des Resonators durchzuführen und die erzeugten Radikale durch rasche Strömung von der Meßelektrode in die räumlich getrennte EPR-Meßzelle zu überführen.

In der Folgezeit ist diese Methode zur Aufklärung elektrochemischer Reaktionsmechanismen herangezogen worden (2-7). Diese Technik liefert quantitative Aussagen allerdings nur, wenn der Meßelektrodenraum geeignet gestaltet ist (8) und seine Geometrie gewisse Kriterien (9) erfüllt.

Von Adams und Mitarbeitern (3) wurde gezeigt, daß in wäßriger Lösung instabile Radikale als Zwischenprodukte bei der elektrochemischen Reduktion von aromatischen und aliphatischen Nitroverbindungen durch EPR-Spektroskopie nachweisbar sind. Da aber in der Meßanordnung von Adams die Reduktion an der Oberfläche eines Hg-Teiches in einer Quarzzelle durchgeführt wurde, war eine Durchströmung der Zelle unmöglich, so daß quantitative Aussagen wegen der unkontrollierbaren Konvektionsverhältnisse kaum möglich sind.

Hartley und Visco (10) haben eine verbesserte Meßanordnung entwickelt, bei der die Meßelektrode aus einem galvanisch vergoldeten und anschließend amalgamierten Platin-Netz besteht. Die Zelle konnte durchströmt werden, aber die ungünstige geometrische Form der Meßelektrode, welche unvermeidlich an gewissen Stellen die Wandung der Quarzzelle berührte, hatte eine sehr inhomogene Stromdichteverteilung zur Folge, wodurch die elektrochemischen Messungen beeinträchtigt wurden.

Die EPR-spektroskopische Messung der Radikalkonzentration in Lösung (12) wird im Fall elektrochemisch erzeugter kurzlebiger Radikalzwischenprodukte dadurch erschwert, daß die Radikale sich nicht homogen im gesamten Küvettenvolumen verteilen, sondern nur in der Reaktionsschicht an der Elektrode existieren. Für einen solchen Fall ist die quantitative Bestimmung der Radikalmenge erstmals von Koopmann und Gerischer (8) am Beispiel des Nitrobenzolradikalanions ausgeführt worden. Koopmann und Gerischer haben die Meßanordnung von Hartley und Visco insofern verbessert, als die Meßelektrode nunmehr aus einem amalgamierten Goldblech, welches nicht nur in der Längsrichtung der Küvette, d.h. am Ort der höchsten Nachweispotentialempfindlichkeit des Resonators, sondern auch durch Abstandsspitzen lateral zentriert werden konnte, so daß, vorausgesetzt, daß der Ohmsche Spannungsabfall längs der Elektrode klein bleibt, eine recht homogene Stromdichteverteilung gewährleistet ist.

Die Messung der Radikalmenge bei der Reduktion des Nitrobenzols im alkalischen Medium gelang Koopmann und Gerischer (8) durch eine für diesen speziellen Fall entwickelte potentiostatische Umschaltmethode. Unter stationärer potentiostatischer Bedingung wurde bei kathodischem Elektrodenpotential eine bestimmte Menge des Nitrobenzolradikalanions an der Elektrode erzeugt. Durch potentiostatisches Umschalten auf ein Potential, das positiver als das Redoxpotential des Systems Nitrobenzol/Nitrobenzolradikalanion liegt, ließ sich das Radikal elektrochemisch reoxydieren. Unter der von Koopmann experimentell verifizierten Voraussetzung, daß die Lösungsreaktion des Radikalanions von 1. Ordnung ist und der Reoxydationsprozeß diffusionsbestimmt ist, ließ sich die Abklingkurve des EPR-Signals nach Umschalten des Potentials berechnen. Es ergab sich, daß unabhängig vom Diffusionskoeffizienten des Nitrobenzolradikalanions und von der Geschwindigkeitskonstante k der Lösungsreaktion (1. Ordnung) der Radikalanionen, genau die Hälfte der im stationären Zustand in der Lösung vorhandenen Radikalmenge N_0 beim potentiostatischen Umschalten an der Meßelektrode reoxydiert wird, so daß N_0 aus dem integrierten Oxydationsstrom bestimmt werden kann. Daraus kann die zur Eichung des Spektrometers nötige

Apparatekonstante, die Geschwindigkeitskonstante k sowie der Stromausbeutefaktor β bestimmt werden. In diesem Fall, wie auch in der vorliegenden Arbeit, hat der Begriff "Stromausbeutefaktor" die folgende Bedeutung: als Stromausbeutefaktor β wird der Anteil des Gesamtstromes definiert, welcher zu Radikalen führt, die von der Elektrodenoberfläche in die Lösung diffundieren; β ist also der Anteil des Gesamtstromes, welcher zu EPR-spektroskopisch nachweisbaren Radikalen führt ($0 \leq \beta \leq 1$).

Die Tatsache, daß die gemessene Abklingkurve des EPR-Signals aus dem stationären Zustand bei Unterbrechung des Stromkreises sehr stark vom erwarteten Exponentialverlauf abwich, erklärte Koopmann qualitativ durch den Einfluß einer zusätzlichen heterogenen Reaktion der gebildeten Radikalanionen an der Elektrodenoberfläche.

Nach Koopmann und Gerischer (6) hat man sich den Mechanismus der elektrochemischen Reduktion des Nitrobenzols an einer Goldamalgamelektrode im alkalischen Medium wie folgt vorzustellen: Nach Adsorption des Nitrobenzols an der Elektrodenoberfläche erfolgt zuerst die Durchtrittsreaktion, wobei durch Aufnahme eines Elektrons das adsorbierte Nitrobenzoldikatanion gebildet wird. Diesem stehen zwei Möglichkeiten zur Weiterreaktion offen:

- I. Nach Desorption und folgender Abdiffusion in die Lösung kann das Radikalanion in einer Protonenübertragungsreaktion in das protonisierte Radikal übergehen; da des letzteren Spektrum nicht beobachtet wird, kann eine rasche Weiterreaktion des protonisierten Radikalanions angenommen werden: dieses kann entweder durch eine Elektronenübertragungsreaktion mit einem Radikalanion oder durch Disproportionierung mit einem anderen protonisierten Radikal die Reduktionsstufe einer Nitrosoverbindung erreichen, wobei andererseits das Nitrobenzol zurückgebildet wird. Die Nitrosoverbindung kann dann stufenweise chemisch bis zum Hydroxylamin weiterreduziert werden, wobei jedesmal das Radikalanion als Reduktionsmittel unter Zurückbildung des Nitrobenzols fungiert.

II. Der zweite parallele Reaktionsweg für das adsorbierte Radikalanion verläuft an der Elektrodenoberfläche, wobei über noch nicht genau geklärte chemische Reaktionen und elektrochemische Durchtrittsreaktionen ebenfalls das Phenylhydroxylamin als Endprodukt gebildet wird. In die Durchtrittsreaktionen sollen das adsorbierte protonisierte Nitrobenzolradikal und das adsorbierte Nitrobenzol eingehen.

Die folgende, aus der Arbeit von Koopmann und Gerischer (6) entnommene Abbildung, zeigt die Stromspannungskurve bei der Reduktion von Nitrobenzol an der Goldamalgamelektrode bei $\text{pH} = 8,5$ sowie die Potentialabhängigkeit des stationären EPR-Signals der Radikalanionen in der Lösung.

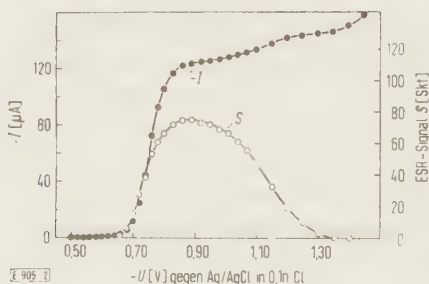


Abb.1 Stationäre Messungen am Nitrobenzol in Pufferlösung $\text{pH} = 8,5$. Reduktionsstrom ($-I$) und EPR-Signal S in Abhängigkeit vom Potential. Entnommen aus der Arbeit von Koopmann und Gerischer (6).

Wie man sehen kann, durchläuft das EPR-Signal bei steigendem negativen Potential ein Maximum und nimmt im Verlauf der zweiten Stufe der Stromspannungskurve ständig ab bis zum völligen Verschwinden. Dieses Verhalten deutet auf einen dritten möglichen Reaktionsweg für das adsorbierte Radikalanion, der allerdings erst bei Potentialen negativer als 900-1000 mV eine wesentliche Rolle spielt: hier kann das adsorbierte Radikal-

anion direkt ein weiteres Elektron aufnehmen und in bisher ungeklärten Schritten zum Hydroxylamin weiterreduziert werden, was natürlich mit einer Verkleinerung des Stromausbeutefaktors verbunden ist.

Kastening (11) hat gezeigt, daß die Lösungsreaktion des Nitrobenzolradikalanions geschwindigkeitsbestimmende Schritte von 1. und 2. Ordnung enthält. Diese Messungen wurden später von Kolb, Wirths und Gerischer (14) im wesentlichen bestätigt. Als geschwindigkeitsbestimmend wurde im pH-Bereich 9-13 die Disproportionierungsreaktion des Radikalanions erkannt. Weiter fanden Kolb und Koopmann (15), daß die Disproportionierungsreaktion der Radikalanionen des Nitrobenzols und der p-Nitrobenzoesäure im alkalischen Medium durch Sauerstoff katalytisch beschleunigt wird. Diese Befunde bedeuten, daß die ursprünglich gemessene geschwindigkeitsbestimmende Reaktion 1. Ordnung bei der Lösungsreaktion des Nitrobenzolradikalanions (6,8) vermutlich durch Restsauerstoff in der Lösung nur vorgetäuscht worden war. Die Voraussetzung einer Lösungsreaktion 1. Ordnung in der von Koopmann und Gerischer (8) angegebenen Methode zur Absolutbestimmung von Radikalmengen zur Eichung von EPR-Messungen bei elektrochemisch erzeugbaren Radikalen war also nicht erfüllt.

In einer Reihe von Arbeiten haben Exner, Kastening und Holleck (16,17,18) die Wirkungsweise verschiedener Inhibitoren bei der polarographischen Reduktion von aromatischen Nitroverbindungen untersucht. Es wurde festgestellt, daß im Falle von p-Nitranilin im alkalischen Medium mit Campher als Inhibitor die primäre einelektronige Reduktion ungehindert verläuft, während die Folgeprozesse, die sonst unter Aufnahme weiterer 5 Elektronen bis zum Amin verlaufen, im ganzen Potentialbereich bis zur Desorption des Camphers vollständig unterdrückt werden. In anderen Systemen, z.B. p-Chlornitrobenzol, bildet sich die zweite Reduktionsstufe schon vor der vollständigen Desorption des Inhibitors. Die Stromstärke erreicht in der ersten Stufe nur die diffusionsbedingte 1-Elektronenhöhe und steigt dann

zu derjenigen Höhe an, die in Abwesenheit des Inhibitors erreicht wird. Diese Höhe entspricht bei den meisten Derivaten des Nitrobenzols einem 4-Elektronen-Übergang, bei p-Nitranilin einem 6-Elektronen-Übergang. Im Gegensatz zum Primärprozeß, der reversibel verläuft, sind die Sekundärreduktionen polarographisch irreversibel.

In einer anderen Arbeit haben Holleck, Kastening und Vogt (19) die Reduktion von p-Nitrotoluol und p-Chlornitrobenzol an verschiedenen rotierenden Scheibenelektroden untersucht. Es ergab sich, daß an Gold, Platin und Silber in Abwesenheit des Inhibitors ähnliche in zwei Stufen aufgelöste vierelektronige Stromspannungskurven gemessen wurden, wie bei der tropfenden Quecksilberelektrode (18,20) in Anwesenheit des Inhibitors, was auf eine inhibitorähnliche Wirkung der Deckschichten auf Festelektroden schließen läßt. Dies könnte eine Erklärung sein, warum trotz der Abwesenheit von Inhibitor, Koopmann (6) eine Auflösung des 4-Elektronenvorgangs in zwei Stufen bei der Reduktion von Nitrobenzol an einer Goldamalgamelektrode beobachten konnte.

Bei der elektrochemischen Reduktion von aliphatischen Nitroverbindungen (21) an der tropfenden Quecksilberelektrode in wäßriger alkalischer Lösung wird die Nitrogruppe unter Aufnahme von 4 Elektronen und 4 Protonen irreversibel zur Hydroxylamingruppe reduziert. Es tritt dabei ein Diffusionsgrenzstrom auf. Im schwach sauren Milieu erscheint eine zweite Stufe bei $-1,5$ V gegen die gesättigte Kalomelelektrode, welche der weiteren Reduktion der Hydroxylamingruppe zum entsprechenden Amin zuzuordnen ist. Bei primären und sekundären aliphatischen Nitroverbindungen nimmt im alkalischen Milieu der vierelektronige Diffusionsgrenzstrom infolge der Einstellung des Tautomeriegleichgewichtes zwischen der Nitro- und der Aci-Form mit der Zeit ab, wobei weder die Aci-Form noch ihr Anion im betrachteten Potentialbereich reduzierbar sind.

In der vorliegenden Arbeit wird zuerst ein allgemein anwendbares Eichverfahren beschrieben, daß völlig unabhängig von

dem Mechanismus der Lösungsreaktion und von eventuell auftretenden heterogenen Reaktionen die Bestimmung der Menge elektrochemisch erzeugter Radikalzwischenprodukte in der Lösung ermöglicht. Es werden anschließend auch Methoden beschrieben, welche - ausgehend von diesem Eichverfahren - zur Bestimmung des Stromausbeutefaktors führen. Die allgemeine Anwendbarkeit dieses Eichverfahrens im Gegensatz zur potentiostatischen Umschaltmethode (8), die überdies auf einer nicht zutreffenden Voraussetzung beruht, besteht darin, daß ein stabiles, paramagnetisches Ion (Cu^{2+}), welches elektrochemisch erzeugbar bzw. abscheidbar ist, als Primärstandard verwendet wird. ✓

Die eben erwähnten Methoden werden schließlich auf die elektrochemische Reduktion von 2-Nitropropan an der Silberamalgam-elektrode in wäßriger alkalischer Lösung angewendet. Es wurde die Potentialabhängigkeit des Stromausbeutefaktors der Bildung des 2-Nitropropanradikalanions aus stationären sowie aus instationären Messungen bestimmt. Dabei wurde beobachtet, daß sich die Potentialabhängigkeit des Stromausbeutefaktors ändert, wenn die Lösung den Inhibitor Triphenylphosphinoxid enthält.

2. Grundlagen der Eichmethode

2.1. Elektrochemische Radikalerzeugung

Abbildung 2 zeigt ein Schema der Zellanordnung. Der Meßelektrodenraum besteht aus einer flachen rechteckigen Quarzküvette, die in der Ebene maximaler magnetischer Feldstärke im Hohlraumresonator (Typ H_{102}) des EPR-Spektrometers liegt.

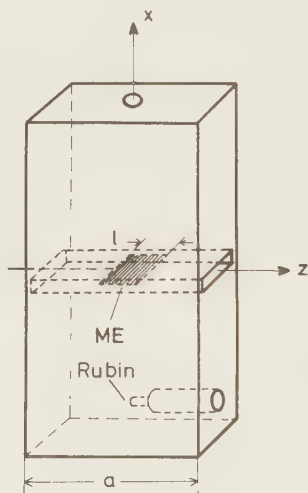


Abb.2 Lage des Meßelektrodenraumes im H_{102} -Resonator
ME: Meßelektrode. $a = 2,42$ cm (X-Band)

Die Meßelektrode ME der Länge l ist parallel zur Wandung in die Küvette eingeführt. Der Mittelpunkt der Elektrode liegt im Empfindlichkeitsmaximum des Resonators, das mit dem Ursprung des gewählten Koordinatensystems zusammenfällt.

Ein elektrochemisch gebildetes Radikalzwischenprodukt diffundiert von der Elektrodenoberfläche in den Lösungsraum und setzt sich gleichzeitig chemisch um. Wenn Strömung und Konvektion aus-

geschlossen werden, die Stromdichte homogen ist und die Reaktionsschichtdicke (38) $\delta_r = \sqrt{D/k}$ (D = Diffusionskoeffizient, k = Geschwindigkeitskonstante der Abreaktion) klein gegen den Umfang der ebenen Elektrode ist, genügt es, die Abhängigkeit $c = c(x,t)$ der Radikalkonzentration vom Ort x und der Zeit t zu betrachten.

Die Funktion $c = c(x,t)$ kann nicht gemessen werden; allein das räumliche Integral, die Radikalmenge

$$N(t) = f \int_0^{\infty} c(x,t) dx \quad (1)$$

ist der EPR-spektroskopischen Messung zugänglich. Hierbei bedeutet f die Fläche der Elektrode.

Da eine Absolutmessung von $N(t)$ sehr komplex ist (39), wird $N(t)$ besser durch Anschluß an eine Eichung des Spektrometers ermittelt. Dazu wird eine bekannte Menge N einer stabilen paramagnetischen Substanz an der Elektrode erzeugt oder verbraucht. N wird coulometrisch gemessen, wobei die Stromausbeute bekannt sein muß. Ein geeignetes Standardsystem zur Eichung des Spektrometers ist die Cu/Cu^{2+} -Elektrode in wäßriger Lösung.

Die durch den Stromfluß hervorgerufene zeitliche Änderung (dN/dt) der Menge Cu^{2+} -Ionen im Lösungsraum vor der Elektrode erhält man durch räumliche Integration des 2. Fickschen Diffusionsgesetzes

$$\frac{dN}{dt} = f \frac{\partial}{\partial t} \int_0^d c(x,t) dx = D \cdot f \int_0^d \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} dx \quad (2)$$

D ist der Diffusionskoeffizient, f die Elektrodenfläche und d der Abstand der Elektrodenoberfläche von der Küvettenwand. Die Ausführung der Integration unter Berücksichtigung der Randbedingungen

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{d,t} = 0 \quad (3a)$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{0,t} = - \frac{i(t)}{z \cdot F \cdot D} \quad (3b)$$

wobei $i = i(t)$ die Stromdichte bedeutet, ergibt

$$\frac{dN}{dt} = \frac{I(t)}{z \cdot F} \quad (4)$$

In Gl.(4) ist $I(t)$ die Stromstärke (positiv für anodische Auflösung, negative für kathodische Abscheidung), z die Zahl der in der Bruttoreaktion umgesetzte Elementarladungen und F die Faradaysche Zahl. Die zeitliche Integration der Gl.(4) liefert

$$\Delta N = \frac{1}{z \cdot F} \int_0^{\tau} I(t) dt \quad (5)$$

Gl.(5) ist selbstverständlich das Faradaysche Gesetz.

ΔN kann durch die Änderung der EPR-Absorptionsintensität allerdings nur dann reproduzierbar gemessen werden, wenn während der Elektrolysezeit τ die Radikale nicht durch Diffusion oder Konvektion aus dem Volumen vor der Elektrode in die weniger empfindlichen Teile des Küvettenvolumens abtransportiert werden (zur Empfindlichkeitsverteilung im H_{102} -Resonator, siehe unter 2.4.2.). Bei der Anwendung von Gl.(5) auf den hier vorliegenden Fall ist daher zu beachten, daß τ nicht größer sein sollte als die Zeit, in der ein Teilchen eine Strecke $\bar{x}$ von der Größenordnung $d/3$ durch Diffusion zurücklegen kann:

$$\bar{x} = \sqrt{2D\tau} \leq \frac{d}{3} \quad (6)$$

$$\tau \leq \frac{d^2}{18 D} \quad (7)$$

Als d wurde vorher der Abstand zwischen Elektrodenoberfläche und Küvettenwand bezeichnet. Mit $d \approx 3,5 \cdot 10^{-2}$ cm und $D \approx 10^{-5}$ cm²s⁻¹ sollte die Elektrolysezeit also unter $\tau_z = 6$ s bleiben. Die Zeit τ_z kann als geometriebedingte Zeitkonstante der Meßzelle angesehen werden, bei deren Überschreitung die

Größen $\int_0^{\tau} I dt$ und die EPR-spektroskopisch gemessene Molzahländerung ΔN nicht mehr reproduzierbar verknüpft zu sein brauchen.

Weiterhin muß bei Anwendung von Gl. (5) beachtet werden, daß bei galvanostatischer Elektrolyse die Elektrolysezeit kleiner als die diffusionsbedingte Transitionszeit

$$\tau_d = \frac{\pi}{4} D \cdot \left(\frac{z \cdot F \cdot c}{i} \right)^2 \quad (8)$$

sein muß.

Zur coulometrischen Eichung des Spektrometers mit dem System Cu/Cu^{2+} wurde unter galvanostatischen Bedingungen mit rechteckförmigen Impulsen und mit einem sinusförmigen Strom elektrolysiert. Aus Gl. (5) erhält man folgenden zeitlichen Verlauf von ΔN :

I) Rechteckstromimpuls

Wenn der Strom bei $t = 0$ eingeschaltet und bei $t = \tau$ ausgeschaltet wird, gilt

$$\Delta N = \frac{I \cdot \tau}{z \cdot F} \quad (9)$$

II) Sinusförmiger Strom

$$I(t) = I_0 \sin \omega t \quad (10)$$

$$\Delta N = - \frac{I_0}{z F \omega} (\cos \omega t - 1) \quad (11)$$

Wenn τ die Periodendauer bedeutet, durchläuft ΔN ein Maximum

$$\Delta N_{\max} = \frac{2 I_0}{z F \omega} \quad \text{bei } t = \tau/2$$

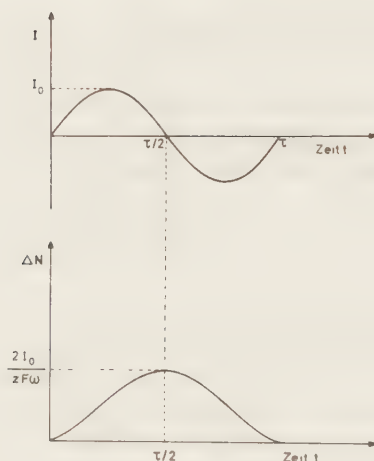


Abb. 3 Zeitlicher Verlauf von ΔN bei
Elektrolyse mit sinusförmigem Strom.

Die beim Rechteckimpuls schon erwähnten Einschränkungen bezüglich Eindringtiefe und Transitionszeit müssen auch hier eingehalten werden. Sie lauten (38) entsprechend Gl.(6) und Gl.(7)

$$\bar{x} = \sqrt{\frac{2D}{\omega}} \ll \frac{d}{3} \quad (12)$$

$$\omega \gg \frac{18D}{d^2} \quad (13)$$

und

$$I_0 \ll \frac{zF}{2} \omega c \sqrt{\pi D \omega} \quad (14)$$

Wegen dieser zeitlichen Einschränkungen der Elektrolysezeit ist natürlich auch die Größe des hervorgerufenen Meßeffectes begrenzt.

2.2. Die Größe des Meßeffectes

Über die Größe des Meßeffectes bei der Kupferelektrolyse entscheidet neben der Empfindlichkeit des Spektrometers der maximal in der EPR-Küvette erreichbare elektrochemische Umsatz ΔN , also die Ladungsmenge. Nicht nur die Elektrolysezeit τ muß kleiner als die Zeitkonstante τ_z der Zelle von etwa 6 s sein (siehe 2.1.), sondern auch der Strom darf eine obere Grenze nicht überschreiten, damit die Forderung nach möglichst homogener Stromdichteverteilung (9) eingehalten wird. Ausgehend von der Leitfähigkeit des Elektrolyten und der Dimensionierung der Meßzelle wird hier eine obere Grenze des Stromes von etwa 1,5 mA für vertretbar gehalten (siehe Diskussion unter 9.1.). Damit läßt sich ein Umsatz von maximal $\Delta N = 5 \cdot 10^{-8}$ Mol Cu^{2+} -Ionen erreichen. Eine diffusionsbestimmte Transitionszeit (Gl.(8)) tritt bei der Kupferelektrolyse nur bei der Abscheidung auf. Aus $i \leq 6 \text{ mA/cm}^2$ (Elektrodenfläche $0,25 \text{ cm}^2$) und $\tau_d > \tau_z$ folgt für die Konzentration des CuSO_4 $c \gg 3 \cdot 10^{-2} \text{ m}$.

Bei elektrochemischen Messungen soll die Depolarisatorkonzentration klein gegen die Leitsalzkonzentration sein. Daher wurde nicht die oben berechnete optimale CuSO_4 -Konzentration für die Eichmessungen eingestellt, sondern eine kleinere von $5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$. Dadurch wurde der kathodische Teil der Eichkurve auf Umsätze von kleiner als etwa $2,5 \cdot 10^{-8}$ Mol beschränkt (siehe Ergebnis der Eichmessung, 3.3.2.). Der anodische Umsatz wird hierdurch selbstverständlich nicht eingeschränkt.

Die Größe des EPR-spektroskopischen Meßeffectes richtet sich nach der Empfindlichkeit des Spektrometers. In den hier dargestellten Experimenten wurde mit einer homogen in der Küvette verteilten $5 \cdot 10^{-3}$ CuSO_4 -Lösung ein Signal/Rausch-Verhältnis von 20 erhalten. Der im Resonator befindliche Teil der Küvette enthält etwa $5 \cdot 10^{-7}$ Mol Cu^{2+} . Wäre diese Menge - wie bei der Elektrolyse - im Zentrum der Küvette lokalisiert (über die Empfindlichkeitsverteilung im Resonator, siehe 2.4.2.), würde sich ein Signal/Rausch-Verhältnis von 40 ergeben. Die bei der

Elektrolyse maximal erzeugbaren $5 \cdot 10^{-8}$ Mol bilden sich also nur mit einem Signal/Rausch-Verhältnis von 4 ab. Zur Auswertungen der Eichmessungen wurde daher ein Mittelwertrechner (Hewlett-Packard 5480 A) eingesetzt. Durch bis zu 50mal periodisch wiederholte Elektrolyse wurde das Signal/Rausch-Verhältnis um einen Faktor von etwa 7 gesteigert. (siehe Abb. 15 unter 3.3.2.)

2.3. Zusammenhang zwischen EPR-Signal und Radikalmenge.

Im folgenden Abschnitt wird die Theorie der Spinzahlbestimmung durch Vergleich mit einer Eichsubstanz besprochen.

Wenn die von einer Probe, welche N Radikale mit Spin S enthält, absorbierte Mikrowellenleistung durch

$$P(H) = \frac{\pi}{2} \omega_0 H_1^2 \frac{N g^2 \beta^2 S(S+1)}{3 k T} H \alpha(H-H_0) \quad (15)$$

gegeben ist (34), wobei die Symbole folgende Bedeutung haben :

$\omega_0 = (g\beta H_0)/\hbar$	: Mikrowellenfrequenz
$T \gg (\hbar \omega_0)/k$	: Messtemperatur
$\alpha(H-H_0)$	: Normierte Linienformfunktion, so daß $\int_{-\infty}^{\infty} \alpha(H-H_0) dH = 1$
H	: Magnetfeld
H_1	: Mikrowellenmagnetfeld
g	: Spektroskopischer Aufspaltungsfaktor
β	: Bohrsches Magneton
k	: Boltzmannsche Konstante

so gilt nach Dohrmann (12)

$$\int_0^{\infty} P(H) dH = \frac{\pi}{2} \hbar \omega_0^2 H_1^2 \frac{N g \beta S(S+1)}{3 k T} (1 + a_{M_1}/H_0) \quad (16)$$

wobei a_{M_1} das erste Moment der Absorptionskurve um die Achse H_0

bedeutet. Innerhalb der verlangten Genauigkeit kann man den Asymmetriefaktor (12) $(1 + a_{M_1}/H_0)$ häufig gleich 1 setzen, so daß Gl. (16) folgende Form annimmt:

$$\int_0^{\infty} P(H) dH = K_1 g S (S + 1) N \quad (17)$$

mit der Konstante

$$K_1 = \frac{\pi \omega_0^2 H_1^2 \hbar \beta}{6 k T} \quad (18)$$

Bei der EPR-spektroskopischen Radikalmengenmessung wird $\int P(H) dH$ praktisch niemals direkt gemessen, sondern durch das der absorbierten Leistung proportionale 1. Moment M_1 der EPR-Registrierkurve (Derivativsignal) ausgedrückt. Um Empfindlichkeitsänderungen des Spektrometers zu kompensieren, ist von Singer (35) und von Plato (33) die Methode des Rubinsekundärstandards, dessen Signalamplitude Y_r unter den aktuellen Bedingungen mitgemessen wird, eingeführt worden. Bei Anwendung dieser Methode empfiehlt sich in Anlehnung an Dohrmanns Arbeit (12) die Definition eines normierten ersten Moments A ,

$$A = \frac{M_1}{G H_m} \cdot \frac{G_r H_{mr}}{Y_r} \cdot \frac{1}{g S (S+1)} \cdot \frac{1}{\eta_1} \quad (19)$$

das proportional zur absorbierten Leistung ist. Die Symbole haben folgende Bedeutung:

- M_1 : erstes Moment der EPR-Registrierkurve (Derivativsignal)
- G : Verstärkungsfaktor bei der Signalaufnahme
- H_m : Modulationsamplitude bei der Signalaufnahme
- Y_r : Spitze-Spitze Höhe des internen Rubinstandard-signals
- G_r : Verstärkungsfaktor bei der Rubinsignal-Aufnahme

- H_{mr} : Modulationsamplitude bei der Rubinsignal-Aufnahme
 S : Gesamtspinquantenzahl des Systems
 g : spektroskopischer Aufspaltungsfaktor
 η_1 : Feldformfaktor (näheres siehe unter 2.4.2.)

Durch die Definition des normierten 1. Moments A nach Gl. (19) erhält man eine Größe, die unabhängig von der Art der paramagnetischen Substanz ist, da die substanzspezifischen Größen g und S berücksichtigt wurden. Weiterhin ist A unabhängig von der Empfindlichkeit des Spektrometers, da auf das Signal Y_r des Rubinsekundärstandards normiert wird. Im Unterschied zum Verfahren bei der Messung homogen in der EPR-Küvette verteilter Radikalmengen (12) sind bei elektrochemischer Radikalproduktion die Radikale auf einen Volumenbereich vor der Elektrode der Länge $l < a$ (Abb.2) konzentriert. Diese Tatsache wurde durch Einführung des Feldformfaktors η_1 in Gl. (19) berücksichtigt. Mit Gl. (17) und Gl. (19) erhält man schließlich folgende Beziehung:

$$\Delta A = K(H_{o,r}) \cdot \Delta N \quad (20)$$

wobei $K(H_{o,r})$ den zu bestimmenden Eichfaktor bedeutet, und ΔA die Veränderung der normierten Absorptionsintensität A darstellt, welche von einer Veränderung ΔN der Menge der Radikale hervorgerufen wird. Der Eichfaktor $K(H_{o,r})$ ist außer von den Eigenschaften des verwendeten Rubins und seinem Ort im Resonator nur noch von der Lage des Resonanzfeldes $H_{o,r}$, d.h. von der Stellung der kristallographischen Achsen zum Magnetfeld H_o , abhängig.

Mit Hilfe von Gl.(20) ist die experimentelle Bestimmung von $K(H_{o,r})$ durch Eichung mit dem Cu/Cu^{2+} -Standardsystem möglich. ΔN ist coulometrisch zugänglich und ΔA ist EPR-spektroskopisch bestimmbar (siehe experimenteller Teil, unter 3.).

Der in dieser Weise bestimmte Eichfaktor $K(H_{O,r})$ kann dann wegen der systemunabhängigen Definition der normierten Absorptionsintensität nach Gl. (19) für die Bestimmung der Menge elektrochemisch erzeugter Radikale bei irgendeinem anderen System verwendet werden.

hier sei bemerkt, daß zur Auswertung von Gl. (20) zuerst ein für unsere Zwecke brauchbarer empirischer g^* -Faktor für Cu^{2+} durch Vergleich mit dem Mn^{2+} -System bestimmt werden muß (siehe unter 2.4.4.).

2.4. Bestimmung der für die Eichung zusätzlich notwendigen Größen

2.4.1. Überblick

Um die Zusammenhänge, welche im vorigen Abschnitt besprochen wurden, verwenden zu können, sind noch folgende Größen experimentell zu bestimmen:

1. Wegen der auf die Elektrodenfläche lokalisierten Radikalproduktion muß der Feldformfaktor η_1 ermittelt werden.
2. Da die Eichmessungen bei festem Magnetfeld durchgeführt werden und nur die zeitliche Änderung der Amplitude des Cu^{2+} -Signals gemessen wird, muß ein Proportionalitätsfaktor $p [Oe^2]$ bestimmt werden, der uns erlaubt, ausgehend von Amplitudenänderungen ΔY des Signals auf die korrespondierenden Änderungen ΔM_1 seines ersten Momentes zu schließen.
3. In einer Arbeit von J. Dohrmann (12) war gezeigt worden, daß die normierte Absorptionsintensität von wäßrigen $CuCl_2$ -Lösungen bei Konzentrationen von kleiner als 0,1 geringer ist, als die von gleichkonzentrierten $MnCl_2$ -, $MnSO_4$ - und Kalium-

peroxylamindisulfonat-Lösungen. Das ist auch für die hier zur Eichung verwendete $5 \cdot 10^{-3}$ m CuSO_4 -Lösung der Fall, deren normierte Absorptionsintensität mit der einer $5 \cdot 10^{-3}$ m MnSO_4 -Lösung verglichen wurde. Um die normierte Absorptionsintensität der $5 \cdot 10^{-3}$ m CuSO_4 -Lösung Konzentrationsrichtig an die Werte des Mn^{2+} und des Peroxylamindisulfonats anzuschließen, wurde ein empirischer g^* -Faktor bestimmt, welcher es erlaubt, aus Gl. (20) $K(\text{H}_{\text{O}}, r)$ zu bestimmen.

2.4.2. Bestimmung des Feldformfaktors η_1

Der Feldformfaktor η_1 ist ein Maß für die Abhängigkeit der Empfindlichkeit des Spektrometers vom Ort einer punktförmigen Probe auf der Probenachse des Resonators.

Für einen H_{102} -Resonator mit einer Länge a , der Probenachse z ist das gemessene Signal proportional zu

$$\cos^2 \left(\frac{\pi}{a} \cdot z \right) dN \quad (21)$$

wobei dN die Zahl der Radikale im Intervall zwischen z und $(z + dz)$ bedeutet. Abbildung 4 zeigt den Verlauf dieser Abhängigkeit. Die experimentellen Punkte wurden aufgenommen, indem ein DPPH-Einkristall zwischen zwei 3 mm breite selbstklebende Streifen Teflonfolie (Fa. Pampus) gebracht wurde und in mm-Schritten durch die Küvette gezogen wurde, wobei jedesmal sowohl das DPPH-Signal wie das Rubin-Standard-Signal aufgenommen wurde. Bei diesem Experiment war dN konstant. Der Wert von dN braucht zur Berechnung der Kurve Y/Y_{max} (Abb.4) nicht bekannt zu sein.

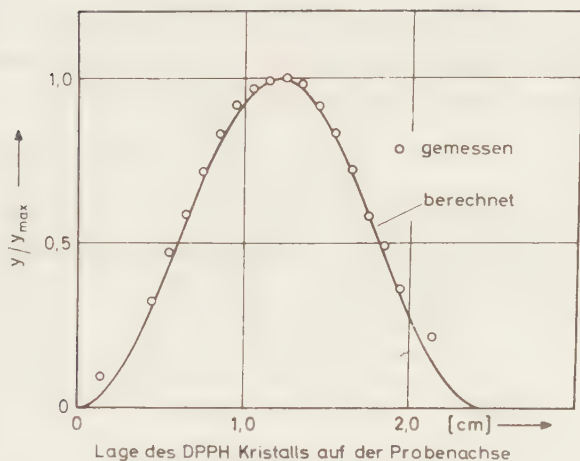


Abb. 4 Relative Signalintensität $Y/Y_{\max}$ als Funktion der Lage des DPPH-Einkristalls auf der Probenachse z .

Die Küvette war während des Experiments mit der Grundelektrolyten-Lösung gefüllt, die auch bei der Kupferelektrolyse verwendet wurde. Die Zusammensetzung dieser sog. Standardlösung war



10 Vol.% Äthylalkohol

in tridestilliertem Wasser. Bis auf das Fehlen von $5 \cdot 10^{-3} \text{ m CuSO}_4$ war diese Lösung identisch mit der für die Eichmessungen verwendeten Lösung.

Wie Abb. 4 zeigt, weicht der gemessene Empfindlichkeitsverlauf im Mittelteil der gefüllten Küvette praktisch nicht von dem für den leeren Resonator berechneten ab.

Wenn die Radikale mit einer konstanten Flächendichte an einer ebenen Elektrode der Länge l erzeugt werden und die Elektrode

parallel zur Wand einer rechteckigen Kuvette sowie in der Längsrichtung z symmetrisch zum Maximum der Empfindlichkeit bei $z = 0$ liegt (siehe Abb.2), ergibt sich das Signal S proportional zu

$$\int_{-\ell/2}^{+\ell/2} \cos^2\left(\frac{\eta}{a} z\right) \frac{dN}{dz} dz \quad (22)$$

Da aber dN/dz eine Konstante mit dem Wert N/l ist, erhält man

$$S \sim \frac{N}{l} \int_{-\ell/2}^{+\ell/2} \cos^2\left(\frac{\eta}{a} z\right) dz = N \cdot \eta_1 \quad (23)$$

mit

$$\eta_1 = \frac{1}{2} \left[\frac{\sin(\eta \cdot l/a)}{(\eta \cdot l/a)} + 1 \right] \quad (24)$$

η_1 wird als Feldformfaktor des H_{102} -Resonators bezeichnet. Seine Werte liegen zwischen 1 für $l \rightarrow 0$ und $1/2$ für $l = a$. Der Feldformfaktor ist numerisch berechnet worden und in Abbildung 5 dargestellt.

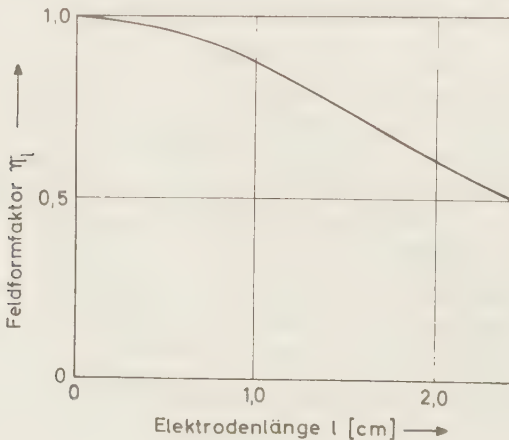


Abb.5 Feldformfaktor η_1 des H_{102} -Resonators, berechnet nach Gl. (24) mit $a = 2,42$ cm.

Die Länge der für die Eichmessungen eingesetzten Kupferelektrode betrug $l = 0,35$ cm, so daß $\eta_1 = 0,98$ ist.

2.4.3. Bestimmung von $p = M_1/Y_{\max}$

Das erste Moment des im Mittelwertrechner (Hewlett-Packard 5480 A) gespeicherten EPR-Signals (Derivativsignal) wurde mit zwei Operationsverstärkern (Dymec 2460 A), welche mit einem integrierenden RC-Glied ausgestattet waren, bestimmt (siehe Abb. 6 unter 3.1.).

Nach Definition gilt

$$M_1 = \int_0^{\infty} dH \int_0^H S(H) dH \quad (25)$$

wobei $S(H)$ das im Mittelwertrechner gespeicherte EPR-Signal in Volt-Einheiten bedeutet.

Folgende Tabelle soll im Zusammenhang mit Abb.6 eine Übersicht über die Verstärkungsfaktorsymbole geben:

<u>Symbol</u>	<u>Einheiten</u>	<u>Bedeutung</u>
$S = S(H)$	Volt	Signal, welches aus dem Spektrometer (mit Verstärkung G und Modulationsamplitude H_m) über den Differenzverstärker D (Abb.6) - $G_D = 5$ - dem Mittelwertrechner zugeführt wird.
S_A	Volt/cm	Empfindlichkeit des M.W.R. bei der Aufnahme von $S(H)$
$U = S/S_A$	cm	Gespeichertes Signal, welches auf dem Bildschirm des M.W.R. erscheint
$f = 0,497$	Volt/cm	Übertragungsfaktor des Signals U zum Ausgang des M.W.R.

<u>Symbol</u>	<u>Einheiten</u>	<u>Bedeutung</u>
$Y = U$	Volt	Signal am Ausgang des M.W.R., welches den Operationsverstärkern zum Integrieren zugeführt wird.
Y_2	Volt	Ergebnis der zweifachen Integration von Y.
$\dot{H}_{in}$	Oe/s	Sweepgeschwindigkeit des Magnetfeldes bei der Aufnahme von S.
v_{in}	s/cm	Ablenkungsgeschwindigkeit auf dem Bildschirm des M.W.R. während der Aufnahme von S.
v_{out}	s/cm	Ablenkungsgeschwindigkeit auf dem Bildschirm des M.W.R. während der Ausgabe von Y zu den Operationsverstärkern.
$\dot{H}_{out}$	Oe/s	Vom Integrator empfundene Sweepgeschwindigkeit des Magnetfeldes während der Integration von Y.
S_y	Volt/cm	Empfindlichkeit des X-Y-Schreibers bei der Aufzeichnung des Signals Y.
S_{y_2}	Volt/cm	Empfindlichkeit des X-Y-Schreibers beim Aufschreiben von Y_2 .
$R_1 C_1$ $R_2 C_2$	s	Integrierende RC-Glieder des ersten bzw. zweiten Operationsverstärkers.

Da die analogen Integrationen im Koordinatensystem Volt-Sekunden erfolgen, sind folgende Zusammenhänge zu berücksichtigen:

Es gilt Gl.(25)

$$M_1 = \int_0^{\infty} dH \int_0^H S(H) dH$$

und auch $\dot{H}_{out} = \dot{H}_{in} \cdot v_{in} / v_{out}$

Da

$$dH = \dot{H}_{\text{out}} \cdot dt, \quad (26)$$

erhalten wir

$$M_1 = \dot{H}_{\text{out}}^2 \int_0^{\infty} dt \int_0^t S(t) dt, \quad (27)$$

so daß, unter Berücksichtigung der obenstehenden Tabelle,

$$M_1 = \frac{S_A}{\gamma} \cdot \dot{H}_{\text{out}}^2 \int_0^{\infty} dt \int_0^t Y(t) dt \quad (28)$$

wird, wobei

$$R_1 C_1 R_2 C_2 \cdot Y_2 = \int_0^{\infty} dt \int_0^t Y(t) dt \quad (29)$$

durch die analoge Integration der Größe $Y(t)$ bestimmt wird, so daß schließlich

$$M_1 = \dot{H}_{\text{out}}^2 \frac{S_A}{\gamma} R_1 C_1 R_2 C_2 \cdot Y_2 \quad (30)$$

Bemerkung:

Da alle Messungen dieser Art über den Mittelwertrechner durchgeführt wurden, wurde für die Auswertungen der Übertragungsfaktor $\gamma = \text{Konst.}$ willkürlich gleich 1 V/cm gesetzt, was weder Eichung noch Auswertung beeinträchtigt.

Aus den Messungen wurde schließlich der gesuchte Proportionalitätsfaktor

$$p = \frac{M_1}{Y_{\text{max}}} = 9,91 \cdot 10^3 \text{ [Oe}^2] \pm 2 \% \quad (31)$$

bestimmt, welcher den Zusammenhang gibt zwischen dem ersten Moment M_1 und dem senkrechten Abstand Y_{max} der beiden Extrema der Registrierkurve der $5 \cdot 10^{-3} \text{ m CuSO}_4$ -Lösung im Grundlektrolyten der unter 2.4.2. genannten Zusammensetzung herstellt.

2.4.4. Bestimmung des empirischen g^* -Faktors für Cu^{2+}

Die Wahl von Kupfer(II)-Ionen als Standard ergab sich aus folgenden Gründen: erstens müssen die als Standard verwendeten Radikale stabil sein, zweitens müssen sie elektrochemisch mit einer bekannten Stromausbeute erzeugbar bzw. abscheidbar sein. Da das Eichverfahren in erster Linie auf quantitative Bestimmung von organischen Radikalen, welche hauptsächlich im Dublett ^2S Zustand auftreten, angewandt werden soll, und da bekanntlich (12) das ^2D Cu^{2+} -Ion, teilweise wegen Spin-Bahn-Kopplung, eine bisher unerklärte Anomalie bezüglich seiner Absorptionsintensität vorweist, mußte zuerst durch Vergleich mit den normierten Absorptionsintensitäten von äquimolaren Mn^{2+} -Lösungen (^6S Zustand) ein für unsere Zwecke verwendbarer empirischer spektroskopischer Aufspaltungsfaktor g^* für Cu^{2+} bestimmt werden.

Es wurden jeweils 10 Aufnahmen von $5 \cdot 10^{-3}\text{m}$ CuSO_4 - bzw. MnSO_4 -Lösungen im Standardelektrolyt (vgl. 2.4.2.) gemacht, wobei für die Aufnahme das erste Moment und die normierte Absorptionsintensität (Gl.(19)) durchschnittlich 8mal bestimmt wurde. Es ergaben sich aus diesen Messungen die Durchschnittswerte

$$\bar{A}_{\text{Cu}^{2+}} = 3010 \text{ Oe}^2 \pm 3 \%$$

$$\bar{A}_{\text{Mn}^{2+}} = 3377 \text{ Oe}^2 \pm 3 \%$$

Für die Berechnung der normierten Absorptionsintensitäten wurden folgende Werte des spektroskopischen Aufspaltungsfaktors g und der Spinquantenzahl S benützt:

$g = 2,18$ $S = 1/2$ für Cu^{2+} und $g = 2,00$ und $S = 5/2$ für Mn^{2+} .

Da das Ziel dieser Messung ein Vergleich zwischen $A_{\text{Cu}^{2+}}$ und $A_{\text{Mn}^{2+}}$ ist und da die Aufnahmen in derselben Küvette bei homogener Verteilung der Meßlösung im gesamten Küvettenvolumen durchgeführt wurden, konnte bei den Berechnungen von $A_{\text{Cu}^{2+}}$ bzw. $A_{\text{Mn}^{2+}}$ (Gl.(19)) der Feldformfaktor η_1 vernachlässigt werden. Würde das Cu^{2+} -Ion keine Anomalie bezüglich seiner

EPR-Absorption aufweisen, müßte $\bar{A}_{\text{Cu}^{2+}} = \bar{A}_{\text{Mn}^{2+}}$ sein. Da hier wie auch in der Arbeit von Dohrmann (12) das Mn^{2+} als Primärstandard gewählt wird, muß nach

$$g_{\text{Cu}^{2+}}^* = g_{\text{Cu}^{2+}} \frac{\bar{A}_{\text{Cu}^{2+}}}{\bar{A}_{\text{Mn}^{2+}}} \quad (32)$$

ein empirischer g^* -Faktor für Cu^{2+} bestimmt werden, so daß die normierte Absorptionsintensität des Cu^{2+} konzentrationsrichtig an die des Mn^{2+} angeschlossen wird. Nach Gl. (32) ergibt sich mit den oben genannten Werten von $\bar{A}_{\text{Cu}^{2+}}$ und $\bar{A}_{\text{Mn}^{2+}}$

$$g^* = 1,94$$

Dieser empirische g^* -Faktor wurde zur Ermittlung der Eichkurve des EPR-Spektrometers durch die coulometrischen Messungen am Cu/Cu^{2+} -System benutzt. Es sei darauf hingewiesen, daß dem g^* -Faktor bisher keine präzise physikalische Deutung gegeben werden kann. Durch den g^* -Faktor wird lediglich die Konzentrationsanomalie der EPR-Absorption des Cu^{2+} -Ions in wäßriger Lösung (12) korrigiert.

3. Experimentelles

3.1. Meßanordnung

Abbildung 6 zeigt ein Schema der Meßanordnung, welche sowohl für die Eichung des Spektrometers sowie für die Messungen am 2-Nitropropan verwendet wurde.

Die Erzeugung und Abscheidung von Cu^{2+} -Ionen wurde in der als Elektrolysezelle (Abb.10) verwendeten EPR-Meßküvette bei ruhendem Elektrolyten unter galvanostatischen Bedingungen vorgenommen. Als Stromquelle dient ein als Galvanostat geschalteter Potentiostat (37) P, der von einem Funktionengenerator (Hewlett-Packard 3300 A mit Trigger-Einschub 3302 A zur Auslösung von Einzelimpulsen) F als Sollspannungsgeber gesteuert wurde. Ein Präzisionssollspannungsgeber S_1 erlaubt es, den Sollspannungsimpulsen je nach experimenteller Notwendigkeit einen DC-Offset zu geben. Der Elektrolysestrom I wird am Ausgang des Potentiostaten als eine einem 50 Ohm Widerstand proportionale Spannung U_I mit einem Zweikanalschreiber (Moseley 7100 AM) registriert; das Potential ϵ zwischen Meßelektrode ME und Bezugselektrode BE wird über den zweiten Kanal des oben erwähnten Schreibers aufgenommen. Gleichzeitig wird die Sollspannung über einen der beiden Eingänge des Mittelwertrechners (Hewlett-Packard 5480 A, mit Kontrolleinschub 5486 A und Zweikanaleinschub 5485 A) gespeichert, um den Stromimpuls abzubilden.

Die EPR-Absorption der an der Meßelektrode ME erzeugten Radikale wurde mit einem X-Band-Spektrometer (AEG 12 X) gemessen. Der H_{102} -Rechteckresonator ist mit einem Rubinsekundärstandard (12,33,35) variabler Resonanzlage ausgerüstet. Die Eigenfrequenz des Resonators liegt bei 9,35 GHz. Die Frequenz der Magnetfeldmodulation beträgt 125 kHz. Durch eine Flußstabilisierung kann das Magnetfeld auf 10^5 konstant gehalten oder mit einer Linearität von besser 0,1 % durch die Resonanzstelle geführt werden. Die Verstärkungsfaktoren und die Modulationsamplituden sind auf 1 % genau.

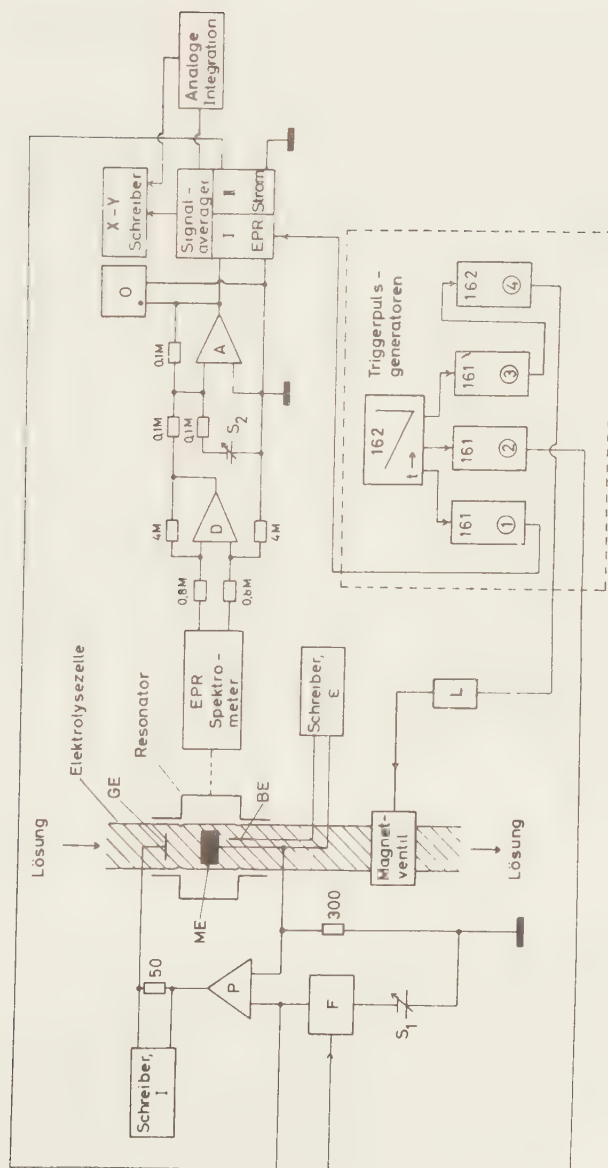


Abb. 6 Schema der Apparatur

Das Magnetfeld wurde mit einem Protonenresonanzfeldmesser (AEG) und einem elektronischen Zähler (Hewlett-Packard 5245 L) gemessen.

Das EPR-Signal wird über den Differenzverstärker D mit Verstärkungsfaktor 5 dem Addierer A (Burr-Brown 3229/12c) zugeführt. Der Addierer A dient dazu, mit Hilfe der Präzisionsspannungsquelle (Knick) S_2 , das Signal S beliebig bezüglich der Nulllinie des Mittelwertrechners verschieben zu können (vgl. 3.2.). Ein Oszilloskop O (Philips PM 3200) ist parallel zum Mittelwertrechner geschaltet und zwar mit derselben Empfindlichkeit S_A des M.W.R., um zu kontrollieren, ob das jeweils neue Signal S nicht etwa durch eine Drift des Spektrometers in den Sättigungsbereich des Mittelwertrechners rutscht.

Am Ausgang des Mittelwertrechners erscheint das Signal Y, welches je nach Bedarf entweder direkt mit dem X-Y-Schreiber (Moseley 7001 AM) registriert wird oder den Operationsverstärkern (Dymec 2460 A) zum Integrieren zugeführt wird.

Da eine periodische Wiederholung der Messung nötig war, um über den Mittelwertrechner das Signal/Rausch-Verhältnis zu vergrößern (siehe unter 2.2.), sorgt eine Triggerautomatik für einen Programmablauf in der Reihenfolge:

1. Start des Mittelwertrechnersweeps zur Messung des EPR-Signals $S(t)$
2. Auslösung des Stromimpulses zur Elektrolyse
3. Öffnen des Magnetventiles zur Neufüllung der Küvette nach Ende des Stromimpulses
4. Schließen des Magnetventils und Pause zum Abklingenlassen der Elektrolytbewegung

Dieses Programm wird n-mal wiederholt. Dabei baut sich im Mittelwertrechner das gemittelte Signal $\bar{U}(t)$ (vgl. Tabelle unter 2.4.3.) auf, dessen Rauschanteile um das $\sqrt{n}$ -fache kleiner sind als beim Einzelvorgang. Die Triggerautomatik besteht aus einem Sägezahn-generator (Tektronix 162), welcher nacheinander drei Impulsgeneratoren (Tektronix 161) auslöst, von denen der erste

3.1.1. Elektrochemische Zelle

a) Elektrode:

Die Meßelektrode hat die in Abbildung 8 dargestellte Form. Sie ist aus 0,1 mm dickem Kupferblech (99,5 %, Fa. Merck) gefertigt. Die Seiten sind rechtwinklig nach oben gebogen und drücken die Unterseite der Elektrode gegen die Küvettenwand. Dadurch ist eine reproduzierbare Lage der Elektrode in der Küvette gewährleistet.

Der Mittelpunkt der Elektrode befindet sich mit einer Genauigkeit von besser 0,1 cm im Empfindlichkeitsmaximum des Resonators. Die Unterseite und Außenseiten der Seitenflächen der Elektrode sind mit einer dünnen Kunstharzschicht (Araldit AV 106 und Härter HV 953 U, Fa. Ciba) isoliert.

Die Elektrodenzuführung ist mit einer 0,05 mm dicken selbstklebenden Teflonfolie (Pampus 415-4-11) ummantelt. Der Teflonmantel faßt zugleich einen verkupferten Platindraht ein, dessen freie Spitze als Bezugs-elektrode dient. Sowohl die Klebung als auch die Aralditschicht erwiesen sich als ausreichend resistent gegenüber dem Elektrolyten.

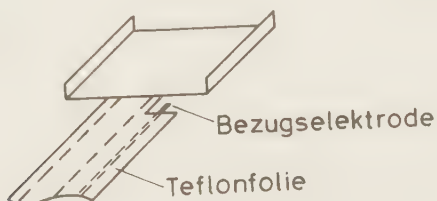


Abb.8 Meßelektrode und Bezugs-elektrode

Wie Abbildung 9 zeigt, wird die Zuführung der oben beschriebenen Meßelektrode, sowie der als Bezugs-elektrode verwendete verkupferte Platindraht in einem Glasrohr (0,4 cm Innendurchmesser) eingekittet. Als Kittmittel wurde dasselbe Kunstharz

wie für die Isolierung der Meßelektrode verwendet, allerdings wurden noch etwa 30 Gew.-% Quarzmehl (Fa. Merck) dazugemischt, um die chemische Beständigkeit des Harzes zu erhöhen, sowie um das Einkitten des sonst sehr dünnflüssigen Harzes zu erleichtern.

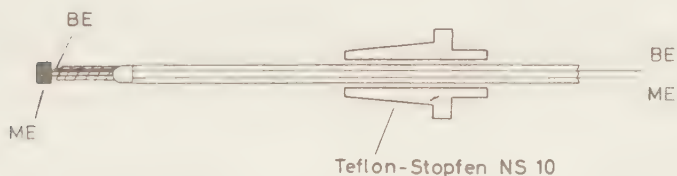


Abb.9 Zuführung der Meßelektrode ME und der Bezugselektrode BE

Eine als NS-10 Kern gedrehte Teflonabdichtung ermöglicht eine sehr genaue Zentrierung der in der Abdichtung verschiebbaren Meßelektrode im Elektrodenraum der Quarzküvette, so daß die Radikale am Ort der größten Empfindlichkeit des Resonators erzeugt werden.

Der Nachteil, daß der elektrochemische Vorgang auf Grund der Meßelektrodenkonstruktion (Abb.8) nur an der Hälfte der maximal möglichen Elektrodenfläche abläuft, wird kompensiert durch den doppelt so großen Abstand d der Elektrodenoberfläche von der Küvettenwand bezogen auf die Elektrode, die, wie in der Arbeit von Koopmann und Gerischer (6), in der Mittelebene der Küvette liegt. Dohrmann und Vetter (9) haben gezeigt, daß bei einem gegebenen höchstzulässigen Ohmschen Spannungsabfall längs der Elektrode die optimale Elektrodenlänge durch das Verhältnis d/i bestimmt wird. Die optimale Elektrodenlänge und damit der optimale EPR-spektroskopische Meßeffect ändert sich also nicht, wenn d proportional zur Stromdichte i vergrößert wird.

Die Länge l der für die Eichung benutzten Meßelektrode betrug 0,35 cm. Die aktive Fläche war $0,25 \text{ cm}^2$. Einige Messungen wur-

den mit Elektroden der Länge 0,85 und 1,50 cm ausgeführt. Die waagerechte Lage der Meßelektrode verhindert eine Konvektion, die bei senkrechter Lage zu einem merkbaren Abbau des Signals durch den erzeugten Konzentrationsgradienten führt.

Vorbehandlung der Elektrode

Vor der Messung wurde die Kupfermeßelektrode bei 50°C 10 s lang in einem Glänzbad nach P.A.Jacquet (36) (55 Vol.% o-Phosphorsäure, 20 Vol.% konz. Salpetersäure, 25 Vol.% Eisessig) vorbehandelt. Die Elektrode wird anschließend sorgfältig mit tridestilliertem Wasser gespült und in die Meßzelle eingesetzt.

b) Meßzelle

Als elektrochemische Zelle dient eine Quarzküvette (Suprasil-quarz, Fa. Lempertz und Co., Berlin) in der üblicherweise zur EPR-Spektroskopie wäßriger Lösungen verwendeten Form. Der Mittelteil der Küvette, der einen Innenquerschnitt von 0,5 x 8 mm hat, trägt an den beiden Stirnseiten je einen Rohransatz (Abb. 10), die in z-Richtung aus Öffnungen in den Resonatorwänden herausragen und in Probenhaltern justierbar befestigt sind.

In den Rohransätzen der Küvette befinden sich zwei Platin-gegenelektroden. Mit der Küvette ist ein Vorratsgefäß verbunden, in dem die Elektrolytlösung mit Reinstickstoff (Fa. Messer, Griesheim) entlüftet wird.

Für die Messungen wurde eine $5 \cdot 10^{-3}$ Lösung von CuSO_4 in tridestilliertem Wasser mit 10 Vol.% Äthanol verwendet. Als Leitelektrolyt enthielt die Lösung 0,5 m Na_2SO_4 und 0,1 m H_2SO_4 pro Liter. Alle Substanzen waren p.a. Reagenzien.

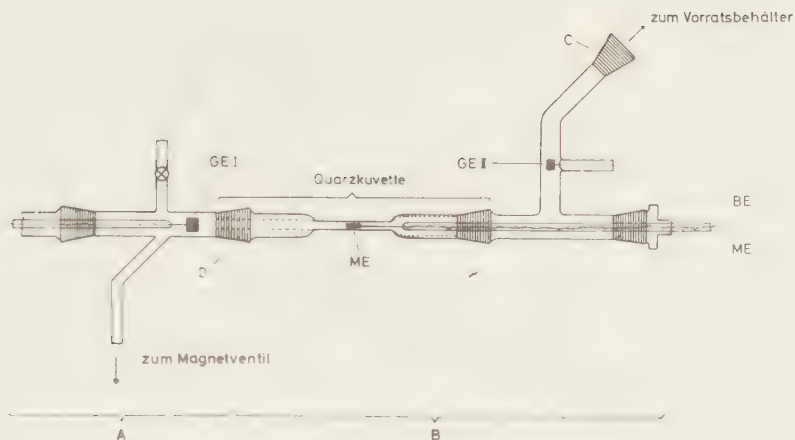


Abb.10 Zelle für elektrochemische Messungen im Resonator des EPR-Spektrometers

3.1.2. Strömungsanordnung

a) Allgemeines

Abbildung 11 zeigt ein Schema der Strömungsanordnung. Die Verbindung zwischen dem Vorratsgefäß und der Meßzelle wurde aus Schrumpfteflonschlauch mit Innendurchmesser von 0,7 cm (Fa. Pampus) hergestellt, so daß eine genügende Beweglichkeit der Quarzküvette gewährleistet ist, um eine optimale Abstimmung der Mikrowellenbrücke vor der Messung zu ermöglichen.

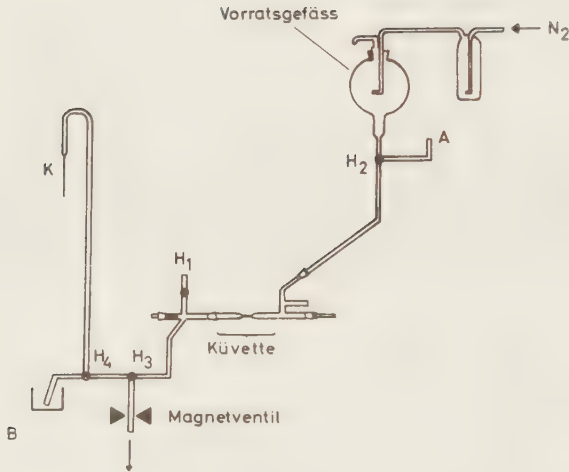


Abb.11 Strömungsanordnung

Durch geeignete Einstellung der Teflondreiweghähne H_3 und H_4 (Abb.11) kann die Lösung langsam aus dem Vorratsgefäß durch die Küvette strömen. Die Strömungsgeschwindigkeit wird durch die Höhenlage der Kapillare bestimmt. Bei strömender Lösung können Stromspannungskurven unter stationären Diffusionsbedingungen aufgenommen werden. Andererseits können auch instationäre elektrochemische Messungen bei ruhendem Elektrolyt vorgenommen werden. Dabei wird nach jeder Messung das Magnetventil kurz geöffnet und die Lösung zwischen zwei instationären Messungen durch frische aus dem Vorratsgefäß ersetzt.

b) Magnetventil

Abbildung 12 zeigt das Prinzip des für unsere Zwecke entwickelten Magnetventils.

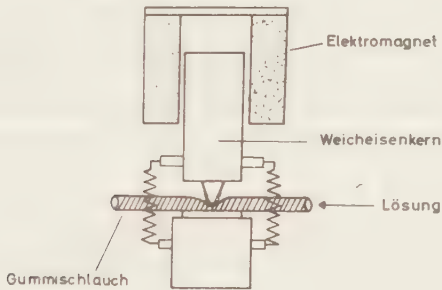


Abb.12 Magnetventil

Im Ruhezustand klemmt das Magnetventil einen Gummischlauch ab, und die Spülung erfolgt nur, wenn der Elektromagnet (Abb. 12) über eine Triggerautomatik (siehe unter 3.1.) betätigt wird und den Weicheisenkern nach oben zieht.

c) Füllung der Apparatur

Um die Apparatur ohne jegliche Luftblase zu füllen, wird folgendermaßen vorgegangen:

1. Nachdem die Meßelektrode und die Bezugslektrode in die Meßzelle gesetzt worden sind, wird der Teil B auf Abb.10 außerhalb des Resonators durch Saugen am Schliff C (Abb.10) mit entlüfteter Meßlösung blasenfrei aufgefüllt, dann wird der Schliff C (Abb.10) mit einem Gummistopfen dicht gemacht.
2. Der mit der Lösung gefüllte Teil B (Abb.10) wird anschließend vorsichtig in seine Stellung im Resonator gebracht. Da die Öffnung des Schliffkerns D (Abb.10) und des angeschmolzenen Quarzrohrs einen Innendurchmesser von nur etwa

3 mm haben, hat es sich erwiesen, daß während der Operation keine Lösung über Schliff D aus der Meßzelle herausfließt.

3. Teil A von Abb.10 mit Schlauchverbindung zum Magnetventil (Abb.11) wird mit dem Teil B verbunden und mit Hilfe eines Klemmechanismus festgehalten. Anschließend wird durch Saugen über den Teflonhahn H_1 (Abb.11) bei geeigneter Einstellung der Teflonhähne H_3 und H_4 aus dem mit entlüfteter Meßlösung gefüllten Behälter B (Abb.11) der links von der schon gefüllten Meßküvette gelegene Teil (Abb.11) der Apparatur gefüllt.
4. Danach wird H_3 geschlossen, der Stopfen am Schliff C (Abb.10) entfernt und die Verbindung zwischen Schliff C und dem Vorratsgefäß hergestellt. Dann wird über A (Abb.11) bei geeigneter Einstellung des Teflondreiweghahnes H_2 (Abb.11) und wieder geöffnetem H_3 die Meßlösung aus dem Behälter B weiter bis H_2 hinaufgesaugt.
5. Anschließend strömt nach Öffnen von H_2 und geeigneter Einstellung von H_3 bzw. H_4 aus dem Vorratsgefäß Lösung durch H_4 zur Kapillare K bzw. durch H_3 zum Magnetventil.

Es empfiehlt sich, vor der Messung mindestens 50 ml Lösung aus dem Vorratsgefäß durch die Apparatur strömen zu lassen, damit die frisch entlüftete Meßlösung - die zur Auffüllung der Apparatur aus Behälter B gesaugt wurde - verdrängt wird.

Bei den Messungen am 2-Nitropropan wurde die Apparatur wie oben beschrieben gefüllt. Der Behälter B (Abb.11) enthielt allerdings tridestilliertes Wasser anstelle der Meßlösung. Dadurch wurde vermieden, daß eventuelle Reaktionsprodukte, welche auftreten könnten beim Zusammenkommen der Meßlösung und den aus Gummischlauch bestehenden Verbindungen, die sich auf der linken Seite (Abb.11) der Meßküvette befinden, mit der Meßelektrode in Kontakt kommen, wo sie unter Umständen adsorbiert werden könnten. Bei den Messungen kommt die Meßlösung vor Erreichen der Meßzelle nur mit Teflon-oder Glas-

Zuführungen in Kontakt. Da sowieso die Meßlösungen nach dem Durchströmen der Zelle nicht wieder verwendet wurden, spielte es keine Rolle, daß die hinter der Küvette sich befindenden Verbindungen teilweise aus Gummi- bzw. P,V.C.-Schlauch waren.

3.2. Ausführung der Eichmessungen

Die Eichmessungen mit dem Cu/Cu^{2+} -System wurden folgendermaßen durchgeführt: Nachdem die Apparatur sorgfältig blasenfrei (siehe unter 3.1.2. c) mit der Meßlösung gefüllt wurde, welche vorher $\frac{1}{2}$ Stunden lang und während der ganzen Messung mit Stickstoff entlüftet wird, wurde das Magnetfeld auf dem Wert des Hochfeldmaximums bzw. des Tieffeldminimums festgehalten.

Wenn kein Strom durch die Meßelektrode fließt, zeigt das Spektrometer die Absorption des in der Küvette homogen verteilten CuSO_4 -Elektrolyten an. Hier sei erwähnt, daß unter unseren experimentellen Bedingungen das Cu^{2+} -EPR-Signal nicht in die vier Hyperfeinstrukturlinien, welche auf Grund seines Kernspins mit Kernspinquantenzzahl $I_s = 3/2$ auftreten sollten, aufgespalten ist, wie z.B. im Fall des Cu^{2+} -Hexaminokomplexes in wäßriger Lösung, sondern wir haben es hier mit einer der Gaussverteilung ähnlichen einfachen Absorption zu tun, mit einer Linienbreite von 141 Oe zwischen den beiden Extrema des EPR-Signals (Derivativsignal). Bei einer Mikrowellenfrequenz von 9,357 GHz liegt das Hochfeldmaximum der Registrierkurve bei 13267,8 kHz und das Tieffeldminimum bei 12665,7 kHz (Protonenresonanzfeldmessung).

Bei festgelegtem Magnetfeld wurde dann elektrolysiert und die zeitliche Änderung der beiden Extrema verfolgt. Es wurden jeweils sowohl die Änderung $\Delta Y \downarrow$ der Tieffeldspitze wie diejenige $\Delta Y \uparrow$ der Hochfeldspitze des Cu^{2+} -Signals aufgenommen, so daß bei der Auswertung ΔY_{max} sich additiv aus $\Delta Y \downarrow$ und $\Delta Y \uparrow$ zusammensetzt.

Aus ΔY_{max} wurde mit Hilfe des vorher ermittelten Proportio-

nalitätsfaktor p (Siehe unter 2.4.3.) ΔM_1 bestimmt, welches die Änderung des 1. Momentes der Registrierkurve infolge der Elektrolyse bedeutet. Daraus wurde schliesslich mit Hilfe von Gl.(19) ΔA berechnet, wobei $S = 1/2$ und der vorher bestimmte empirische g^* -Faktor = 1,94 eingesetzt wurden. Die Änderung ΔA der normierten Absorptionsintensität als Funktion der coulometrisch bestimmbaren Veränderung ΔN der Radikalmenge wurde aufgetragen. Aus der Steigung $K(H_{O,r})$ der Geraden

$$\Delta A = K(H_{O,r}) \cdot \Delta N \quad (20)$$

wurde schliesslich die gesuchte Eichkonstante $K(H_{O,r})$ bestimmt. Das Signal des Rubinsekundärstandards, dessen Resonanzfeldstärke ausserhalb der Cu^{2+} -Resonanz eingestellt war, wurde jeweils vor und nach der Messung aufgenommen, um zu prüfen, ob sich die Spektrometerempfindlichkeit während der Messung verändert hatte. Die Messung wurde nur ausgewertet, falls die Schwankung des Rubinsignals kleiner als $\pm 2\%$ war, wobei der Mittelwert der beiden Rubinsignale zur Auswertung von Gl.(19) verwendet wurde.

Bei den Messungen wurde die jeweils betrachtete Spitze des Cu^{2+} -Signals mit Hilfe des Addierers A (Abb. 6) auf den Nullpunkt des Mittelwertrechnerbildschirms gebracht, um mit höheren Eingangsempfindlichkeiten S_A arbeiten zu können.

3.3. Ergebnisse

3.3.1. Integration des Cu^{2+} -bzw. Mn^{2+} -Signals

Abbildungen 13 und 14 zeigen ein typisches Ergebnis der analogen Integration der Cu^{2+} - und Mn^{2+} -Registrierkurven zur Bestimmung von p und vom empirischen g^* -Faktor nach Gl.(32) und Gl.(31).

Wie schon erwähnt, wurden alle Aufnahmen in derselben Küvette bei homogener Verteilung der Messlösung im gesamten Küvettenvolumen durchgeführt.



Abb. 13 a) Cu^{2+} -EPR-Signal (Derivativsignal).
b) 1. Integration des Cu^{2+} -EPR-Signals.
c) 2. Integration des Cu^{2+} -EPR-Signals.

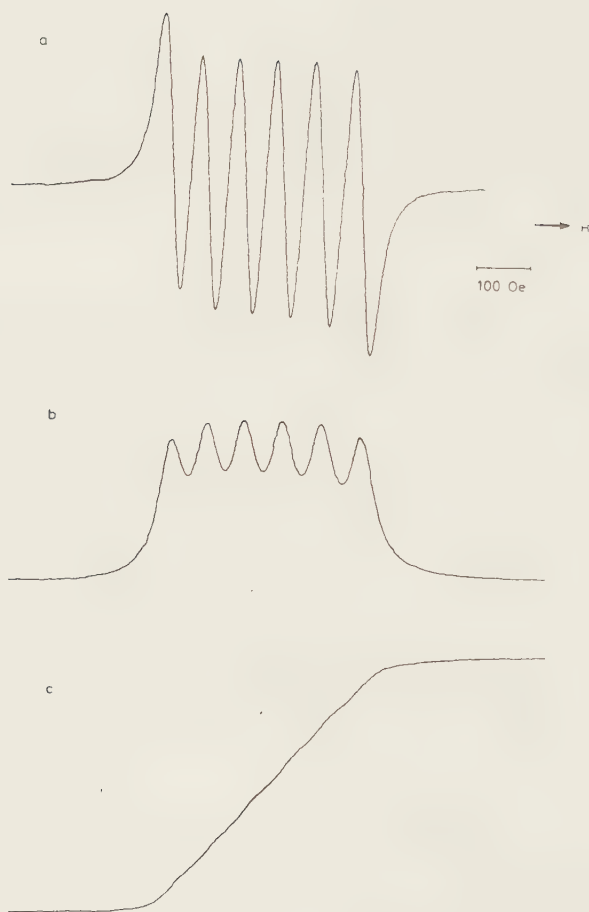


Abb. 14 a) Mn^{2+} -EPR-Signal (Derivativsignal).
 b) 1. Integration des Mn^{2+} -EPR-Signals.
 c) 2. Integration des Mn^{2+} -EPR-Signals.

Die experimentellen Bedingungen für die Aufnahmen der EPR-Signale bzw. für die Durchführung der Integrationen waren:

Cu²⁺

Lösung: $5 \cdot 10^{-3} \text{ m CuSO}_4$, $5 \cdot 10^{-1} \text{ m Na}_2\text{SO}_4$, $10^{-1} \text{ m H}_2\text{SO}_4$,
10 Vol.% Äthylalkohol in tridestilliertem Wasser.

Aufnahmebedingungen:

Sweepgeschwindigkeit $\dot{H}$	:	100	Oe/min
Modulationsamplitude H_m	:	10	Oe
Zeitkonstante	:	1	s
Verstärkungsfaktor G	:	20	
v_{in} (extern gesteuert)	:	38	s/cm
S_A	:	1	V/cm
S_y	:	0,25	V/cm

Integration:

$R_1 C_1 R_2 C_2$	:	$495 \pm 0,3 \%$	s^2
v_{out}	:	20	s/cm
S_{y_2}	:	0,25	V/cm

Als Ergebnis erhielt man

$$p = \frac{M_1}{Y_{\max}} = 9,91 \cdot 10^3 \pm 2 \% [Oe^2]$$

wobei M_1 das erste Moment der Registrierkurve und $Y_{\max}$ den senkrechten Abstand der beiden Extrema der Registrierkurve bedeuten.

Mn²⁺

Lösung: $5 \cdot 10^{-3} \text{ m MnSO}_4$, $5 \cdot 10^{-1} \text{ m Na}_2\text{SO}_4$, $10^{-1} \text{ m H}_2\text{SO}_4$,
10 Vol.% Äthylalkohol in tridestilliertem Wasser.

Aufnahmebedingungen:

Sweepgeschwindigkeit $\dot{H}$	:	100	Oe/min
Modulationsamplitude H_m	:	8	Oe

Zeitkonstante	:	0,3	s
Verstärkungsfaktor G^-	:	4	
v_{in} (extern gesteuert)	:	41,5	s/cm
S_A	:	1	V/cm
S_y	:	0,25	V/cm

Integration

$R_1 C_1 R_2 C_2$	:	495	$s^2 \pm 0,3 \%$
v_{out}	:	20	s/cm
S_{y2}	:	0,25	V/cm

Durch Vergleich der normierten Absorptionsintensitäten von Mn^{2+} und Cu^{2+} nach Gl.(32) ergab sich, wie schon erwähnt, $g^* = 1,94$, welcher der zur Auswertung von Gl.(19) nötige empirische Aufspaltungsfaktor von Cu^{2+} ist.

3.3.2. Ergebnis der Eichmessung

Abbildung 15 zeigt ein typisches Ergebnis einer Eichmessung mit rechteckigem Stromimpuls. Es ist der zeitliche Verlauf des EPR-Signals gemessen im Hochfeldextremum der Cu^{2+} -Registrierkurve während der Elektrolyse aufgetragen.

Durch einen anodischen Rechteckimpuls mit $I = 1,17$ mA und einer Dauer τ von $6,25$ s wurden $3,78 \cdot 10^{-8}$ Mol Cu^{2+} -Ionen erzeugt. Die mittlere Eindringtiefe der Diffusion zur Zeit τ berechnet mit $\sqrt{2D\tau}$ und einem Diffusionskoeffizienten von $D = 7 \cdot 10^{-6}$ cm²/s für das Cu^{2+} -Ion (13) ist $9,35 \cdot 10^{-3}$ cm. Dieser Wert ist ausreichend klein gegenüber der Küvettendicke.

Y (Kurve a, Abb.15) entspricht dem Signal, welches bei einmaligem Auslösen des anodischen Stromimpulses erhalten wird.

$\bar{Y}$ (Kurve b, Abb.15) wurde nach 85 Wiederholungen der Messung unter Benutzung eines Mittelwertrechners erhalten (Vgl. 2.2. und 3.1.). Die Vergrößerung des Signal/Rausch-Verhältnisses bei $\bar{Y}$ gegenüber Y entspricht, wie erwartet, etwa $\sqrt{85}$, d.h. etwa um Faktor 9. Die Genauigkeit der graphischen Ermittlung von ΔY ist etwa 5 %.

Die Aufnahme von Abb.15 wurde unter folgenden experimentellen Bedingungen durchgeführt: der Verstärkungsfaktor G war 40, die Modulationsamplitude H_m betrug 10 Oe, die Zeitkonstante war 0,3 s, die Empfindlichkeit des Mittelwertrechners S_A war 0,2 V/cm, S_y war 0,25 V/cm und v_{in} betrug 1 s/cm.

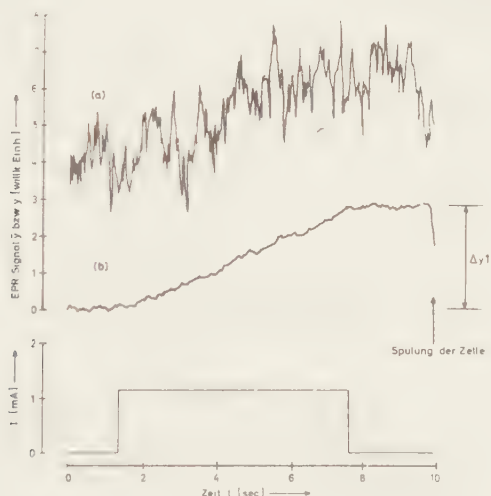


Abb.15 Zeitlicher Verlauf des EPR-Signals gemessen im Hochfeldextremum der Cu(II)-Registrierkurve während der Elektrolyse mit rechteckigem Stromimpuls. $I = 1,17$ mA

Abbildung 16 entspricht völlig Abb.15, nur daß hier mit sinusförmigem Strom elektrolysiert wurde. Dabei wurden erst Cu^{2+} -Ionen anodisch erzeugt, und im zweiten Teil des Stromimpulses kathodisch abgeschieden. Da die Ladungsbilanz zwischen anodischem und kathodischem Teil des Stromimpulses bei symmetrischem Sinus gleich Null ist, hat $\bar{Y}$ nach Ende des Stromimpulses wieder den Anfangswert erreicht, wie auf Abb.16 deutlich zu sehen ist. Die Aufnahmebedingungen waren dieselben wie für Abb.15, bis auf die Tatsache, daß nur 35 Wiederholungen der Elektrolyse gemacht wurden.

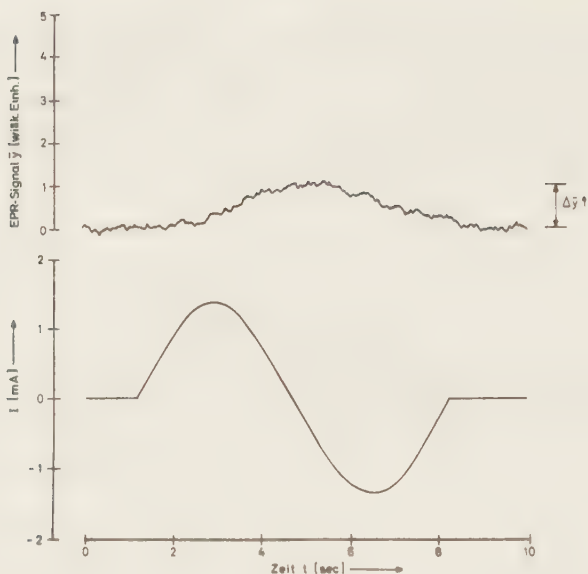


Abb.16 Zeitlicher Verlauf des EPR-Signals, gemessen im Hochfeldextremum der Cu(II)-Registrierkurve, während der Elektrolyse mit sinusförmigem Strom.

Abbildung 17 faßt das Ergebnis mehrerer Eichmessungen zusammen. Es ist die Änderung ΔA der normierten EPR-Absorptionsintensität über die Molzahländerung ΔN aufgetragen. Die ausgefüllten Kreise kennzeichnen Meßpunkte, die mit anodischen und kathodischen Rechteckimpulsen erhalten wurden, die offenen Kreise sind das Ergebnis der Anwendung sinusförmiger Ströme.

Die erhaltene Gerade bestätigt den Ansatz Gl. (20). Aus dem Anstieg ergibt sich der gesuchte Eichfaktor zu

$$K(H_{0,r}) = 4,45 \cdot 10^{10} \pm 2 \% [Oe^2/Mol]$$

Der Zahlenwert des Eichfaktors hängt selbstverständlich von der Art und der Resonanzstelle des verwendeten Rubins ab. Der Zahlenwert gilt für $H_{0,r} = 8188,12 \text{ kHz}$ (Gemessen im

Resonator mit gefüllter Küvette). Die gemessene Linienbreite zwischen den beiden Extrema der Registrierkurve: 14,07 Oe. $H_{O,r}$, die Linienbreite des Signals und damit die gemessene Amplitude Y_r hängen sehr empfindlich von der Stellung des in der Resonatorwand drehbar befestigten Rubins ab.



Abb.17 Eichkurve des Spektrometers zur Bestimmung der Menge eines an der Elektrode erzeugten Radikalzwischenproduktes

Zur Sicherheit wurde die Stellung des Rubins - außer durch den oben mitgeteilten Wert von $H_{O,r}$ - noch durch eine zusätzliche Messung festgelegt: Bei $H_{O,r} = 8188,12$ kHz beträgt das Amplitudenverhältnis der Registrierkurve einer $9,59 \cdot 10^{-2}$ m wäßrigen Lösung (CuSO_4) und des Rubins 0,807. Die Aufnahmebedingungen für diese Messungen waren:

<u>Cu^{2+}-Lösung</u>	<u>Rubinsignal</u>
$G = 1,6$	$G = 63$
$H_m = 10$ Oe	$H_m = 6,3$ Oe
$\dot{H} = 100$ Oe/min	$\dot{H} = 10$ Oe/min
$\tau = 0,3$ s	$\tau = 3$ s
$D = 0$	$D = 0$

wobei alle Symbole die übliche Bedeutung haben. τ ist die eingestellte Zeitkonstante des Spektrometers und D die Stellung

der Dämpfungsskala der Mikrowellenbrücke. Die Eichkurve (Abb.17) kann zur Bestimmung der Menge beliebiger elektrochemisch erzeugter Radikale benutzt werden, wenn das 1. Moment der Registrierkurve und der g-Faktor gemessen werden.

4. Elektrochemische Messungen

4.1. Einführung

Das im ersten Teil dieser Arbeit beschriebene EPR-Eichverfahren wurde zur Untersuchung der elektrochemischen Reduktion von 2-Nitropropan in wäßriger, alkalischer Lösung angewendet. Um einen Überblick über die Elektrochemie dieses Systems zu gewinnen, wurden folgende Experimente durchgeführt:

1. Polarographische Untersuchungen
2. Einfluß des Elektrodenmaterials
3. Messungen an der rotierenden Scheibenelektrode
4. Stromspannungskurven unter stationären Bedingungen in der EPR-Küvette

Da primäre bzw. sekundäre Nitroverbindungen sich im alkalischen Milieu auf Grund der Einstellung des Tautomeriegleichgewichtes teilweise in die Aci-Form (21) umwandeln, war es wichtig, den zeitlichen Verlauf der Konzentrationsabnahme der Nitro-Form zu kennen. Das wurde durch Verfolgung der zeitlichen Abnahme des polarographischen Diffusionsgrenzstromes für verschiedene pH-Werte bestimmt, da weder die Aci-Form noch ihr Anion im kathodischen Potentialbereich polarographisch reduziert werden (21).

Die polarographischen Untersuchungen lieferten auch qualitative Aussagen über den Einfluß von Inhibitorzusätzen auf die Stromspannungskurven bei der Reduktion des 2-Nitropropan zum betreffenden Hydroxylamin.

Die Untersuchungen an der rotierenden Scheibenelektrode sowie in der EPR-Küvette bestätigten den Befund der Polarographie, daß die vierelektronige Reduktionsstufe einem Diffusionsgrenzstrom entspricht, was auch bereits in der Arbeit von Koopmann (6) für das Nitrobenzol festgestellt wurde.

Zur Herstellung der Meßelektrode für die EPR-Untersuchungen wurden verschiedene Möglichkeiten ausprobiert, um bei leicht reproduzierbarer Elektrodenvorbehandlung zu einer möglichst großen Wasserstoffüberspannung zu gelangen.

4.2. Polarographische Untersuchungen

4.2.1. Meßanordnung

Die polarographischen Stromspannungskurven wurden mit einem Gleichspannungspolarographen (PO, Fa. Radiometer, Kopenhagen) aufgenommen.

Es wurde stets mit der Vorschubgeschwindigkeit 400 mV/min gearbeitet, was einer Spannungsänderung von etwa 16 mV während der Lebensdauer eines Tropfens entsprach. Zur Auswertung der Grenzströme wurde immer bei einem festgelegten Potential der Mittelwert der durch das Tropfenwachstum bedingten Stromschwankungen betrachtet. Die polarographische Meßzelle wird in Abb.18 gezeigt. Sie besteht aus einem mit einem Temperier-

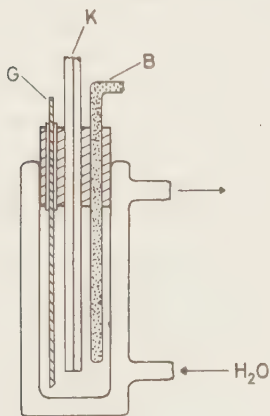


Abb.18 Polarographische Meßzelle

mantel umgebenen Gefäß; für unsere Zwecke wurde die Temperatur auf $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}$ gehalten. Vor der Messung wurde während 20 Minuten die Lösung mit Stickstoff durch das Gaseinleitrohr G (Abb.18) gespült, wobei zu beachten war, daß der N_2 durch Vorspülung in einer mit der Meßlösung identischen Lösung vollständig gesättigt sein mußte, um eine Wegspülung des leichtflüchtigen 2-Nitropropan aus der Meßlösung zu vermeiden. K ist die Tropfkapillare (Abb.18). Die Salzbrücke B (Agar Agar/KCl ges.) stellt den elektrischen Kontakt zur Gegenelektrode her. Gegen- und Bezugselektrode sind identisch; es wurde eine gesättigte Kalomelektrode verwendet.

4.2.2. Substanzen

1. 2-Nitropropan: (Fa. Schuchardt) wurde bei ca. 12 Torr durch fraktionierte Destillation gereinigt. Der Siedepunkt des erhaltenen Produktes ($119,5^{\circ}\text{C}$) stimmte mit dem Literaturwert ($120,0^{\circ}\text{C}$) gut überein (22).
2. Lösungsmittel: Es wurde in wäßrigen, gepufferten Lösungen gearbeitet, welche $7 \cdot 10^{-1} \text{ m}$ KCl als Leitsalz sowie 4 Vol.% Methylalkohol enthielten.
 - a) Methylalkohol: p.a. (Merck) konnte ohne Reinigung zur Herstellung des Lösungsmittelgemisches verwendet werden.
 - b) Puffersubstanzen und Leitsalz: Es wurden Phosphat/NaOH-Puffer (Merck) sowie p.a. KCl (Merck) verwendet. Gearbeitet wurde bei pH 9,61 und 10,56.
 - c) Tridestilliertes Wasser
3. Inhibitor: Es wurde mit Triphenylphosphinoxid (Fa. Schuchardt) in einer Konzentration von $7 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/Liter}$ gearbeitet.

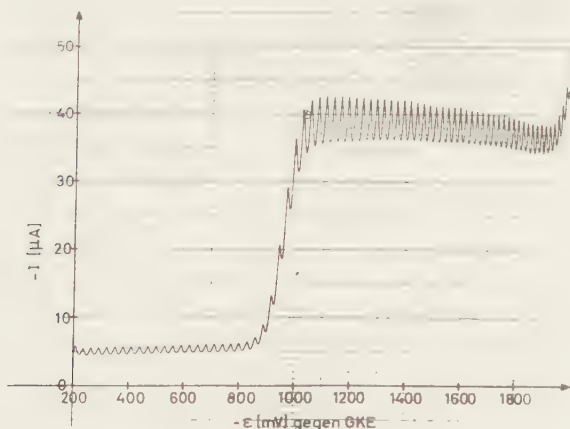


Abb.19 Polarographische Stromspannungskurve bei der Reduktion von 2-Nitropropan ($c = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}$) bei pH 10,56.

4.2.3. Ergebnisse der polarographischen Untersuchungen

a) Einfluß des Inhibitorzusatzes

Abbildung 19 und 20 zeigen sehr deutlich, daß schon ein geringer Zusatz von Triphenylphosphinoxid eine Auflösung der 4-Elektronen-Stufe hervorruft.

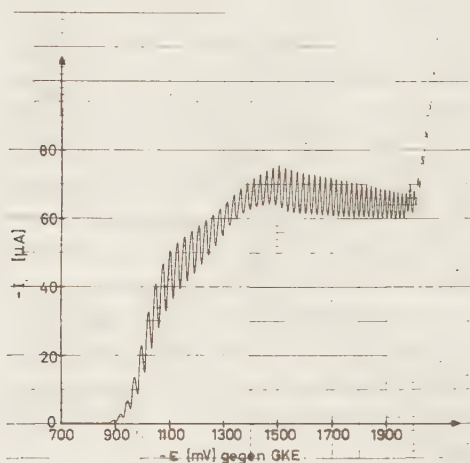


Abb.20 Polarographische Stromspannungskurve bei der Reduktion von 2-Nitropropan ($c=4,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}$) in Gegenwart von Triphenylphosphinoxid ($c=7 \cdot 10^{-5} \text{ m}$) bei $\text{pH} = 10,56$

Dieses Verhalten der Stromspannungskurve bei Inhibitorzusatz entspricht völlig den Beobachtungen von Kastening und Holleck (16,18), sowie Holleck und Exner (17) über die Wirkungsweise von Inhibitoren bei der polarographischen Reduktion von aromatischen Nitro-Verbindungen, wo auch eine Auflösung der 4- bzw. 6-Elektronenstufe beim Zusatz von Campher als Inhibitor beobachtet wurde.

b) Konzentrationsabhängigkeit des Grenzstromes

Da bekanntlich (21) im sauren Milieu die Einstellung des Tautomeriegleichgewichtes zwischen der Nitro- und der Aci-Form von aliphatischen Nitro-Verbindungen nicht festzustellen ist, wurde

zur Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit des Grenzstromes in $5 \cdot 10^{-2} \text{ m H}_2\text{SO}_4$ gearbeitet.

Die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionsgrenzstromes $I_d [\mu\text{A}]$ an der Quecksilbertropfenelektrode gehorcht der Ilkovic-Gleichung

$$I_d = 607 \cdot n \cdot c \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \quad (33)$$

wobei:

D	[cm^2/s]	: Diffusionskoeffizient des Depolarisators
c	[mMol/l]	: Konzentration des Depolarisators
m	[mg/s]	: Ausflußgeschwindigkeit des Hg
t	[s]	: Tropfzeit des Hg
n		: Anzahl der ausgetauschten Elektronen

Aus der Proportionalität zwischen I_d und c (Abb.21) folgt, daß es sich bei I_d tatsächlich um einen Diffusionsgrenzstrom handelt. Aus der Steigung der Geraden $I_d = f(c)$ läßt sich der Diffusionskoeffizient für das 2-Nitropropan bestimmen, wobei der Wert $6,14 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ erhalten wurde.

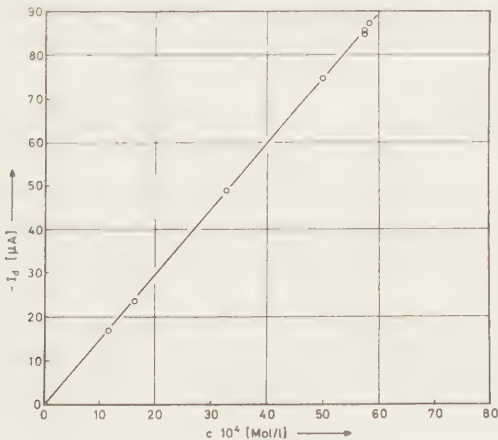


Abb.21 Konzentrationsabhängigkeit des Grenzstromes I_d bei der polarographischen Reduktion von 2-Nitropropan in $0,05 \text{ m H}_2\text{SO}_4$

c) Einstellung des Tautomeriegleichgewichtes

Die zeitliche Verfolgung des Diffusionsgrenzstromes I_d gibt Aufschluß über die zeitliche Konzentrationsabnahme der Nitro-Form zugunsten der Aci-Form während der Einstellung des Tautomeriegleichgewichtes. Abbildung 22 bis 24 zeigen die zeitliche Abnahme von I_d unter verschiedenen pH-Bedingungen, bzw. mit und ohne Inhibitorzusatz.

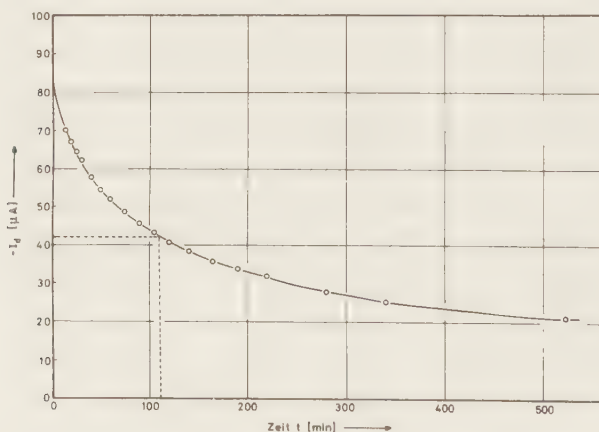


Abb.22 Zeitlicher Verlauf des polarographischen Grenzstromes I_d bei der Reduktion von 2-Nitropropan der Anfangskonzentration $c_o = 5,61 \cdot 10^{-3} m$, bei pH = 10,56 und mit $7 \cdot 10^{-5} m$ Triphenylphosphinoxid.

Aus Abbildung 22 läßt sich eine Halbwertszeit von etwa 110 Minuten für das Abklingen der Konzentration der Nitro-Form bestimmen.

Aus Abbildung 23 läßt sich eine Halbwertszeit von etwa 68 Minuten feststellen, im Vergleich zu den 110 Minuten, welche unter denselben pH-Bedingungen aber mit Inhibitorzusatz gefunden wurden (Abb.22). Beim Vergleich von Abb. 22 und 23 sei auf die unterschiedliche Ausdehnung der Zeitkoordinaten aufmerksam gemacht.

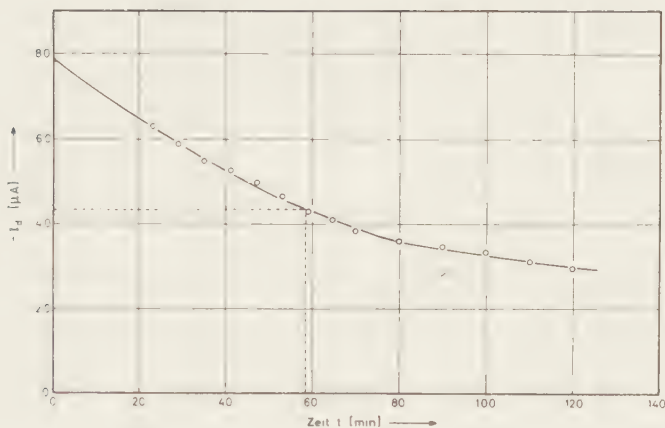


Abb.23 Zeitlicher Verlauf des polarographischen Grenzstromes I_d bei der Reduktion von 2-Nitropropan der Anfangskonzentration $c_0 = 5,17 \cdot 10^{-3} \text{ m}$, bei $\text{pH} = 10,56$, ohne Inhibitor

Abbildung 24 zeigt die zeitliche Abnahme von I_d bei $\text{pH} = 9,61$ mit und ohne Inhibitorzusatz.

Bemerkenswert ist, daß bei $\text{pH} = 9,61$ (Abb. 24) die Einstellungsgeschwindigkeit des Tautomeriegleichgewichtes annähernd vom Inhibitorzusatz unabhängig ist (Halbwertszeiten von etwa 140 Minuten) während bei $\text{pH} = 10,56$ (Abb. 22. und 23) die Halbwertszeit durch Inhibitorzusatz um beinahe den Faktor 2 verlängert wird. Die ermittelten Halbwertszeiten für die Konzentration der Nitro-Form des 2-Nitropropans (etwa 140 Minuten bei $\text{pH} 9,61$ ohne Inhibitor) liegen erheblich höher als die Werte von etwa 18 Minuten, die Petru (21) für Nitroäthan bei $\text{pH} = 10,38$ gefunden hat.

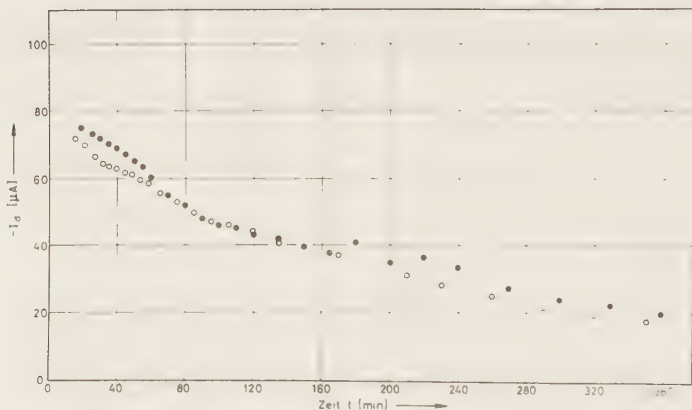


Abb. 24 Zeitlicher Verlauf des Grenzstromes I_d bei der polarographischen Reduktion von 2-Nitropropan bei $\text{pH} = 9,61$
 Kurve ○ $c_0 = 5,22 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ mit $7 \cdot 10^{-5} \text{ m}$ Triphenylphosphinoxid
 Kurve ● $c_0 = 5,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ ohne Inhibitorzusatz

4.3. Wahl des Elektrodenmaterials für die Reduktion von 2-Nitropropan

4.3.1. Einführung

Es wurden folgende Elektroden untersucht, um eine Meßelektrode herzustellen, welche einerseits gegenüber der Wasserstoffentwicklung eine möglichst große Überspannung vorweist und andererseits möglichst einfach und reproduzierbar zu fertigen ist.

Als Grundmaterial wurde Platin- bzw. Silberblech gewählt, welches folgendermaßen behandelt wurde:

1. Platin, elektrochemisch mit Quecksilber überzogen.
2. Silber, geätzt.
3. Silber, elektrochemisch amalgamiert.
4. Silber, mit reinem Quecksilber amalgamiert.

4.3.2. Experimentelle Durchführung

Zur Auswahl des Elektrodenmaterials wurde in einer Testlösung die Stromspannungskurve der Wasserstoffentwicklung an der jeweils untersuchten Elektrode aufgenommen. Die Messungen wurden in einem gewöhnlichen 100 ml Elektrolysengefäß mit Schliffansätzen und Teflonrührer durchgeführt. Als Gegenelektrode wurde ein 1 cm^2 großes Platinblech gewählt und als Bezugs-elektrode eine gesättigte Kalomelelektrode mit einer Lugginkapillare. Die Zusammensetzung der Testlösung war:

0,5 M KCl

6 Vol.% Methanol

pH = 10,56 (Phosphat/NaOH Puffer, Merck)

tridestilliertes Wasser

Die Messungen wurden potentiostatisch unter stationären Bedingungen durchgeführt, und die Ströme mit einem Lichtmarken-Mikroamperemeter (Fa. Hartmann und Braun) gemessen. Die untersuchten Meßelektroden wurden folgendermaßen hergestellt:

1. Platin, elektrochemisch mit Quecksilber überzogen

Dies erfolgte nach einem von Hartley, Hiebert und Cox (23) entwickelten Verfahren, wobei auf einem 0,1 mm dicken Platinblech nach Reinigung in konzentrierter Salpetersäure zuerst eine coulometrisch bestimmbare Menge Quecksilber bei einer Stromdichte von 10 mA/cm^2 kathodisch abgeschieden wird, was zu einer grauen inhomogenen Oberfläche führt. Dazu wurde eine 0,05 M HgNO_3 -Lösung in 0,1 M HClO_4 verwendet. Zu dieser Lösung war eine kleine Menge reines Quecksilber gegeben wor-

den, um eine Disproportionierung des Hg(I) zu vermeiden. Die so behandelte Elektrode wurde dann 3 min lang in einer 0,1 m wäßrigen HClO_4 -Lösung mit einer Stromdichte von etwa 20 mA/cm^2 kathodisch polarisiert, wobei unter heftiger Wasserstoffentwicklung der matt aussehende Quecksilberniederschlag sich in einen glänzenden Hg-Spiegel verwandelte.

Einer Stromdichte von 10 mA/cm^2 beim Abscheiden des Hg entspricht ein Filmaufbau von etwa $10 \text{ m}\mu/\text{s}$. Die erreichten Schichtdicken sind in Abb. 25 angegeben.

2. Silberelektrode

Das 0,1 mm dicke Silberblech (99,99 % Fa. Heraeus) wurde vorerst in ein Ätzbad folgender Zusammensetzung

20 Vol. % H_2O_2 (30 %)
80 Vol. % NH_3 (25 %)

bei Zimmertemperatur 30 s lang getaucht und anschließend gut mit tridestilliertem Wasser gespült.

3. Elektrochemisch amalgamiertes Silber

Nachdem das 0,1 mm dicke Silberblech wie unter 2. geätzt wurde, wurde ähnlich wie bei der elektrochemischen Abscheidung von Quecksilber auf Platin vorgegangen.

4. Mit reinem Quecksilber amalgamiertes Silber

Nach dem Ätzverfahren (siehe unter 2.) wurde anschließend das 0,1 mm dicke Silberblech 5 s lang unter Rühren in reines Quecksilber (Fa. Degussa) getaucht und danach gründlich mit Methanol und tridestilliertem Wasser gespült.

4.3.3. Ergebnisse der Untersuchungen

Abbildung 25 faßt die Stromspannungskurven bei der Wasserstoffentwicklung, welche für die verschiedenen Elektroden erhalten wurden, zusammen.

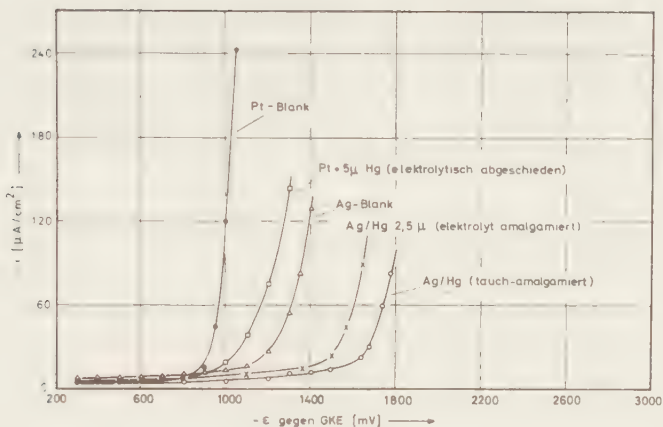


Abb.25 Stromspannungskurve bei der Wasserstoffentwicklung an verschiedenen Elektroden, in Phosphatpuffer pH = 10,56 mit 0,5 m KCl und 6 Vol.% Methanol

Auf Grund dieser Resultate wurde schließlich die mit reinem Quecksilber amalgamierte Silberelektrode als Meßelektrode für die Reduktion des 2-Nitropropan in der EPR-Küvette gewählt. Diese Elektrode wies die höchste Wasserstoffüberspannung und den kleinsten Reststrom auf.

4.4. Untersuchungen an der rotierenden Scheibenelektrode

4.4.1. Einführung

Wegen der besonders übersichtlichen hydrodynamischen Verhältnisse, die bei einer rotierenden Scheibenelektrode auftreten (24,25,26), wird diese vorzugsweise zur Untersuchung der Elektrodenkinetik mit Diffusion als wesentliche Über-

spannungsursache verwendet.

Es wurde die Abhängigkeit des Grenzstromes von der Umdrehungsgeschwindigkeit der Scheibe untersucht, wobei die durch polarographische Untersuchungen (siehe unter 4.2.3.c) ermittelte zeitliche Konzentrationsabnahme der Nitro-Form wegen der Einstellung des Tautomeriegleichgewichtes berücksichtigt wurde.

4.4.2. Theoretische Übersicht

Es sollen zunächst die Verhältnisse bei laminarer Strömung der Elektrolytlösung parallel zu einer Elektrodengrenzfläche beschrieben werden, was den späteren Messungen in der EPR-Küvette entspricht. Die Strömungsgeschwindigkeit der Lösung ist unmittelbar an der Grenzfläche gleich Null und steigt mit zunehmendem Abstand innerhalb der sog. Prandtlschen Strömungsschicht kontinuierlich bis auf den vorgegebenen Wert v im Inneren der Lösung an.

Die Dicke δ_{pr} der Prandtlschen Schicht hängt von der Geschwindigkeit v und von der kinematischen Zähigkeit ν_L der Lösung ab. Bei laminarer Strömung, die wir in der EPR-Küvette annehmen, ist δ_{pr} außerdem noch eine Funktion der Ortskoordinate l auf der Elektrode in Strömungsrichtung. Mit zunehmendem Wert von l nimmt auch die Dicke der Strömungsschicht zu.

Den genauen Zusammenhang für eine laminare Strömung liefert die Beziehung (27)

$$\delta_{pr} = 3.1^{1/2} \cdot v^{-1/2} \cdot \nu_L^{1/2} \quad (34)$$

für eine Beschreibung des Einflusses der Strömung auf die Diffusionsvorgänge in der Diffusionsschicht muß man den Zusammenhang zwischen der Diffusionsschichtdicke δ und δ_{pr} kennen. Eine genauere Berechnung (27) liefert

$$\delta = \delta_{pr} \left(\frac{\nu_L}{D} \right)^{-1/3} \quad (35)$$

Die sog. Prandtl'sche Zahl ν_L/D ist in wäßrigen Lösungen von der Größenordnung 10^3 , was bedeutet, daß sich das Konzentrationsgefälle etwa über 1/10 der laminaren Strömungsschicht erstreckt. Aus den Gleichungen (34) und (35) folgt für die Dicke der Diffusionsschicht

$$\delta = 3 \cdot l^{1/2} \cdot v^{-1/2} \cdot \nu_L^{1/6} \cdot D^{1/3} \quad (36)$$

und damit ist für die Stromdichte im Falle reiner Diffusionsüberspannung

$$i = - \frac{zF}{\nu_i} \cdot \frac{v^{1/2} \cdot D^{2/3}}{3 \cdot l^{1/2} \cdot \nu_L^{1/6}} (c^0 - c) \quad (37)$$

wobei

- z : Anzahl der ausgetauschten Elektronen bei der elektrochemischen Bruttoreaktion
- ν_i : Stöchiometrischer Koeffizient der elektrochemischen Bruttoreaktion
- F : Faradaysche Zahl
- D : Diffusionskoeffizient des Depolarisators
- c^0 : Konzentration des Depolarisators im Inneren der Elektrolytphase
- c : Konzentration des Depolarisators an der Elektrodenoberfläche

In diesem Fall ist die Elektrode ungleichmäßig belastet, wie man aus Gl. (37) sehen kann. Die experimentelle Bestätigung, daß i von $D^{2/3}$ linear abhängt, wurde von Lin (28) durchgeführt.

Im Falle der rotierenden Scheibenelektrode (24) heben sich zwei Phänomene gegenseitig auf: einerseits müßte δ_{pr} vom Zentrum ab

nach dem Rand der Scheibe proportional zu $l^{1/2}$ zunehmen, andererseits proportional zu $l^{-1/2}$ abnehmen wegen der Zunahme der Lösungsgeschwindigkeit relativ zur Scheibenebene. So bleibt im Endergebnis, daß bei der rotierenden Scheibenelektrode die Dicke δ_{pr} der Prandtlschen Strömungsschicht auf der ganzen Elektrodenenebene gleich groß ist, was quantitative Auswertungen besonders übersichtlich macht.

Die genaue Berechnung (24) ergibt für die Dicke der Diffusionsschicht

$$\delta = 1,75 \omega^{-1/2} \cdot \nu_L^{1/6} \cdot D^{1/3} \quad (38)$$

wobei ω die Winkelgeschwindigkeit der Scheibe ist. Für die Stromdichte ergibt sich

$$i = - \frac{zF}{\nu_i} \cdot \frac{\omega^{1/2} \cdot D^{2/3}}{1,75 \cdot \nu_L^{1/6}} (c - c_0) \quad (39)$$

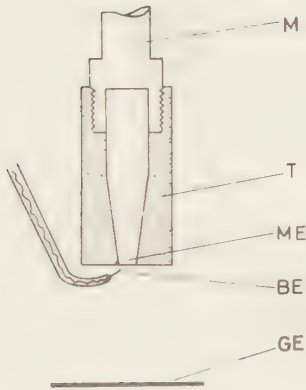
d.h. die Stromdichte ist proportional zur Quadratwurzel aus der Winkelgeschwindigkeit ω . Dieser Zusammenhang wird jedoch nur dann wirklich beobachtet, wenn streng auf die Vermeidung von Wirbelbildung oder sonstige Randerscheinungen geachtet wird.

4.4.3. Apparatur

Abbildung 26 zeigt die verwendete Elektrodenanordnung. Als Meßelektrode wurde ein konisch gedrehter Silberstab (99,99 %, Fa. Heraeus) von 6 mm Durchmesser verwendet, welcher in eine Teflon-Halterung eingepreßt wurde. Die Stirnfläche, die als eigentliche Meßelektrode diente, war $7,1 \text{ mm}^2$ groß. Als Gegenelektrode wurde ein parallel zur Meßelektrodenoberfläche angeordnetes Platinblech (6 cm^2) benutzt und als Bezugselektrode diente eine Ag/AgCl-Elektrode.

Die Elektrodenanordnung entspricht derjenigen von Dohrmann (29): Die Meßelektrode wurde um ihre Mittelachse gedreht; als Rühr-

führung dienten zwei in die untere und obere Kreisfläche eines durchbohrten Plexiglaszylinders eingespannten Kugellager, durch die eine Messinghülse als Achse gesteckt ist. Auf der Oberfläche



dieser Hülse sitzen drei Kohlekontakte; die Messingzuführung der Meßelektrode wird in die Hülse eingeführt und wird von 6 Zentrierschrauben festgehalten, welche auch die leitende Verbindung zu den Kohlekontakten herstellen.

Die Messung der Umdrehungszahl erfolgte über einen starr mit der Meßelektrodenachse gekoppelten Tachogenerator (Hewlett-Packard 508 C); die Impulszahl pro Zeiteinheit wurde mit einem elektronischen Zähler (Beckmann 6147) gemessen.

Abb.26 Elektrodenanordnung für die Untersuchung an der rotierenden Scheibenelektrode

Abbildung 27 zeigt eine Skizze der gesamten Meßanordnung (29). Sämtliche Normalschliffkerne der Zelle sind mit einem Glasmantel umgeben, der mit Wasser gefüllt wurde, um das Eindringen von Luftsauerstoff zu vermeiden. Dasselbe Prinzip wird zur Abdichtung der Elektrodendurchführung mit einer Kunststoffglocke G (Abb.27) angewendet. Für unsere Zwecke war eine Temperierung der doppelwandigen Zelle nicht nötig; alle Messungen wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt. Ein Potentiostat diente als Stromquelle sowohl zur Aufnahme der stationären Stromspannungskurven als auch zu den Untersuchungen über die Abhängigkeit des Grenz-

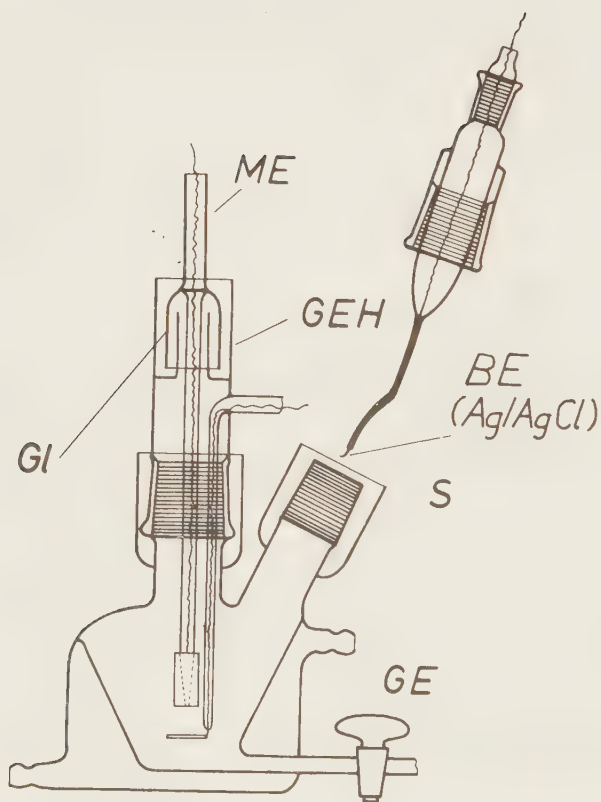


Abb.27 Meßanordnung für die Untersuchungen an der rotierenden Scheibenelektrode

stromes von der Umdrehungsgeschwindigkeit der Meßelektrode. Als Sollspannungsquelle wurde entweder ein als Sägezahn-generator geschalteter Operationsverstärker (Burr-Brown 3229/12c) oder ein Präzisionsspannungsgeber (Knick) verwendet. Die Stromspannungskurven wurden auf einem X-Y-Schreiber (Moseley 7001 AM) aufgenommen.

4.4.4. Ausführung der Messungen

Die Meßelektrode wurde wie schon unter 4.3.2. beschrieben mit reinem Quecksilber amalgamiert. Die Bezugsselektrode bestand aus einem in einer Glaskapillare eingeschmolzenen 0,2 mm $\varnothing$ Platindraht, welcher nach der Methode von Ives und Janz (30) versilbert und anschliessend anodisch chloriert wurde. Die Zusammensetzung des Grundelektrolyten war:

$7 \cdot 10^{-1} \text{ m KCl}$ (p.a. Merck)

4 Vol. % Methylalkohol

pH = 10,56 (Phosphat/NaOH-Puffer, Merck)

in tridestilliertem Wasser.

Die Lösung wurde zuerst 30 min lang mit N_2 gespült und befand sich während der ganzen Messung unter einer Stickstoffatmosphäre. Bei den Messungen der Abhängigkeit des Grenzstromes von der Umdrehungsgeschwindigkeit der Meßelektrode war es nötig, zwischen jeder Messung mindestens 1 min zu warten bis die neue Rotationsgeschwindigkeit sich genügend gut stabilisiert hatte.

Es wurde potentiostatisch gearbeitet; bei der Aufnahme von Stromspannungskurven wurde mit einer Geschwindigkeit von 5 mV/s der Potentialbereich durchlaufen.

4.4.5. Ergebnisse

Abbildung 28 zeigt eine Stromspannungskurve bei der Reduktion von $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ 2-Nitropropan bei pH = 10,56 gemessen an der Silberamalgamscheibenelektrode mit 900 Umdrehungen/min.

Die angedeutete Auflösung der 4-elektronigen Stromspannungskurve in eine Vorstufe, wie von Holleck, Kastening und Vogt (19) an Gold und Silber bei der Reduktion von p-Nitrotoluol und p-Chlornitrobenzol beobachtet worden war, läßt auf einen ähnlichen, schwächeren inhibierenden Deckschichteffekt schließen.

Die Hysterese der Stromspannungskurve (Abb.28) könnte darauf zurückgeführt werden, daß einerseits der Potentialbereich mit einer zu hohen Geschwindigkeit durchlaufen wurde und andererseits auf die Reoxydation von Wasserstoff, welcher sich an der Meßelektrode gebildet hat.

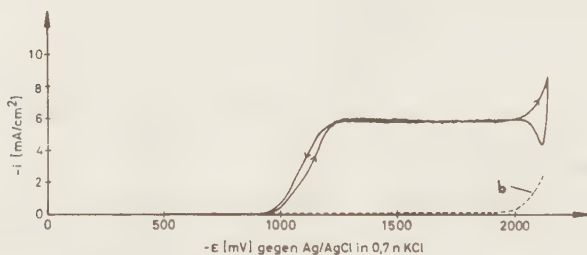


Abb.28 Stromspannungskurve bei der Reduktion von 2-Nitropropan. Kurve b ist die SSK des Grundelektrolyten. 900 U.P.M.

Abbildung 29 zeigt das Ergebnis der Messung des Grenzstromes I_d als Funktion von $\sqrt{\omega}$. Die Messungen wurden 1 1/2 Stunden nach der Zugabe von 2-Nitropropan in die Elektrolytlösung begonnen. Die Kurve b von Abb.29 wurde erhalten, indem ausgehend von niedriger Tourenzahl immer höhere eingestellt wurden, wobei die einzelnen Meßpunkte in regelmäßigen Zeitabständen von 5 min aufgenommen wurden. Um die zeitliche Abnahme der Konzentration der Nitro-Form wegen der Einstellung des Tautomeriegleichgewichtes zu kompensieren, mußte für jeden einzelnen Meßpunkt ein entsprechender Korrekturfaktor bestimmt werden, um Kurve a von Abb. 29 zu erhalten. Dies erfolgte mit der aus den polarographischen Messungen gewonnenen Abklingskurve (Abb.23) $I_d = f(t)$.

Die lineare Beziehung zwischen I_d und $\sqrt{\omega}$ (Abb.29, Kurve a) beweist die Abwesenheit einer Reaktionshemmung an einer Silber-amalgamelektrode. In diesem Fall tritt hauptsächlich Diffusionshemmung auf. Aus der Neigung der auf $c = 0^\circ\text{C}$ korrigierten Geraden (Abb.29, Kurve a) und mit Gl.(39) ergab sich für den

Diffusionskoeffizient $D = 6,52 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ in befriedigender Übereinstimmung mit den polarographischen Messungen (siehe unter 4.2.3.b).

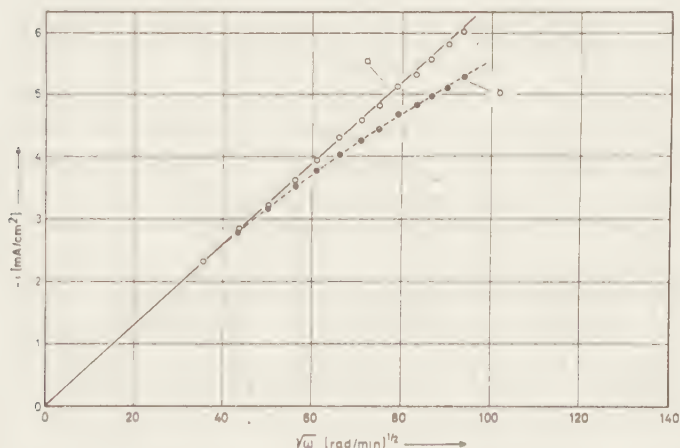


Abb. 29 Grenzstromdichte i in Abhängigkeit von der Quadratwurzel aus der Winkelgeschwindigkeit der rotierenden Scheibenelektrode.

Kurve a: Meßpunkte (b) umgerechnet auf die Anfangskonzentration des 2-Nitropropans von $c = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$

Kurve b: unkorrigierte Meßwerte der Diffusionsgrenzstromdichte.

4.5. Stromspannungskurven in der EPR-Küvette

4.5.1. Apparatur

Als Elektrolysezelle wurde dieselbe EPR-Quarzküvette wie bei der Eichung des Spektrometers benutzt (Abb. 10). Die Durchströmungseinrichtung wurde unverändert verwendet, bis auf die Tat-

sache, daß jetzt über die Kapillare K (Abb.11) ein stationärer Strömungszustand eingestellt wurde. Es wurde jedoch nur mit einer Gegenelektrode gearbeitet und zwar mit derjenigen, die sich zwischen der Meßelektrode und dem Magnetventil befindet (GE I, Auf Abb.10). Obwohl dadurch der Ohmsche Spannungsabfall entlang der Meßelektrode sich annähernd verdoppelt, erwies sich diese Meßanordnung aus folgenden zwei Gründen als vorteilhaft:

1. Die Bezugselektrode liegt nunmehr außerhalb des elektrischen Feldes zwischen ME und GE I, so daß der Ohmsche Spannungsabfall zwischen der Meßelektrode und der Bezugselektrode vernachlässigt werden kann.
2. Man vermeidet damit, daß sich eventuell an der GE II bildende Oxydationsprodukte des 2-Nitropropanes sowie Chlor in die Meßküvette hineingespült werden und als Fremdkörper bei der Reduktion von 2-Nitropropan eine Rolle spielen könnten.

Die Meßelektrode unterscheidet sich von der in 3.1.1. beschriebenen Kupferelektrode nur dadurch (Abb.8), daß hier 0,1 mm dickes amalgamiertes Silberblech (Fa. Heraeus) als Elektrodenmaterial verwendet wurde. Die aktive Fläche der Elektrode betrug $0,25 \text{ cm}^2$.

Die Bezugselektrode hat dieselbe Anordnung wie auf Abb.8, besteht aber aus einem Platindraht von 0,05 mm $\varnothing$, dessen Spitze mit einer AgCl-Schicht überzogen ist (30).

Es wurde potentiostatisch gearbeitet; als Stromquelle und als Sollspannungsquelle wurden dieselben Geräte wie in 4.4.3. beschrieben verwendet. Strom und Spannung wurden mit einem Zweikanalschreiber (Moseley 7100 AM) aufgezeichnet.

4.5.2. Experimentelles

Substanzen:

Als Grundelektrolyt wurde dasselbe System wie bei den Untersuchungen an der rotierenden Scheibenelektrode gewählt (siehe

unter 4.4.4.). Als Inhibitoren wurden Pyridin (Merck, D.A.) und Triphenylphosphinoxid (Schuchardt) verwendet.

Die Lösung wurde wie üblich etwa 3 Stunden lang mit N_2 gespült und während der ganzen Messung blieb das Vorratsgefäß (Abb. 11) unter einer Stickstoffatmosphäre.

Strömung:

Die Strömungsgeschwindigkeit der Meßlösung durch die Küvette konnte durch Veränderung des Höhenunterschiedes zwischen der Kapillarspitze und dem Vorratsgefäß kontinuierlich variiert werden. Eine etwa 15 cm lange Kapillare wurde benutzt. Es empfiehlt sich, die Spitze der Kapillare in einen mit Wasser gefüllten Behälter zu tauchen, um zu vermeiden, daß sich infolge der Tropfenbildung die Strömungsgeschwindigkeit periodisch verändert, was sehr deutlich zu sehen ist, wenn man den Grenzstrom verfolgt. Das Auskristallisieren von Leitelektrolyt an der Spitze der Kapillare bleibt damit auch erspart. Mit dieser Anordnung konnten sehr stabile Strömungsverhältnisse erzeugt werden und damit die Abhängigkeit des Grenzstromes von der Strömungsgeschwindigkeit untersucht werden.

Elektrode:

Die Meßelektrode wurde wie unter 4.3.2. beschrieben geätzt und anschließend mit reinem Quecksilber amalgamiert.

4.5.3. Ergebnisse

Abbildung 30 zeigt eine Stromspannungskurve bei der Reduktion von 2-Nitropropan in Abwesenheit von Inhibitor. Der Potentialbereich wurde mit einer Geschwindigkeit von 5 mV/s durchfahren. Ähnlich den Befunden von Holleck, Kastening und Vort (19) sowie von Koopmann und Gerischer (6) bei der Reduktion aromatischer Nitroverbindungen an verschiedenen Festelektroden ist auch beim 2-Nitropropan eine gewisse Auflösung der 4-elektronigen Reduktionsstufe in zwei Stufen zu erkennen. Dieses vermutlich auf einen inhibierenden Effekt einer Deckschicht zurückzuführen.

rende Phänomen ist jedoch in unserem Fall weniger ausgeprägt als in den oben erwähnten Arbeiten.

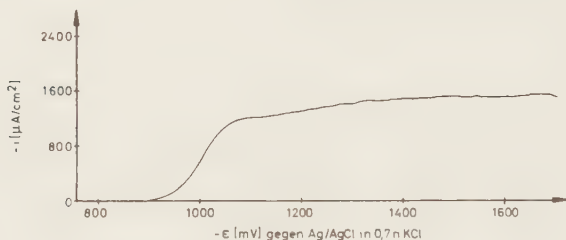


Abb.30 Stromspannungskurve bei der Reduktion von 2-Nitropropan an der Silberamalgamelektrode bei $\text{pH}=10,56$, $c=1,34 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ u. einer Strömungsgeschwindigkeit v. $2,4 \text{ mm/s}$.

Bei Zugabe von $7 \cdot 10^{-5} \text{ m}$ Triphenylphosphinoxid als Inhibitor löst sich die Stromspannungskurve (Abb.30) in zwei deutlich getrennte Stufen auf (Abb.31) - ähnlich den Befunden an der Quecksilbertropfelektrode (Abb.20). Kein solcher Effekt wurde bei Zugaben von 10^{-5} bis etwa 10^{-3} m Pyridin bemerkt.

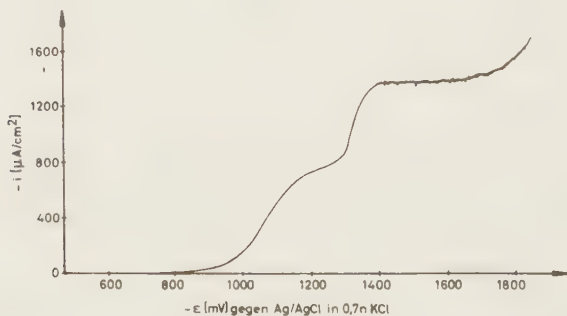


Abb.31 Stromspannungskurve bei der Reduktion von 2-Nitropropan an der Silberamalgamelektrode, bei $\text{pH}=10,56$, $c=2,1 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ u. einer Strömungsgeschwindigkeit von 1 mm/s Mit $7 \cdot 10^{-5} \text{ m}$ Triphenylphosphinoxid als Inhibitor.

Abbildung 32 zeigt den Grenzstrom I_d in Abhängigkeit von der Quadratwurzel aus der Strömungsgeschwindigkeit. Da in diesem Fall eine Lösung verwendet wurde, die vor 6 Stunden angesetzt worden war, und da die Aufnahme der Meßwerte ca. 20 min dauerte, war es nicht nötig, eine Konzentrationskorrektur für die Einstellung des Tautomeriegleichgewichtes durchzuführen.

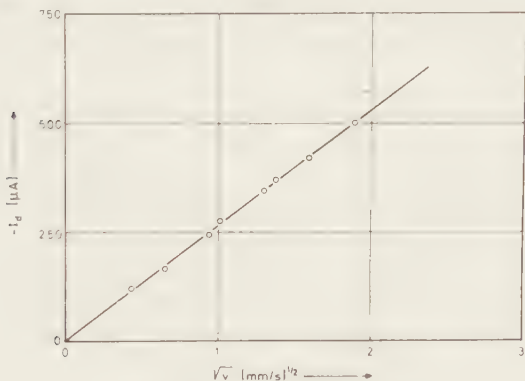


Abb.32 Grenzstrom I_d in Abhängigkeit von der Quadratwurzel aus der Strömungsgeschwindigkeit der Lösung. $pH=10,56$, $c=1,55 \cdot 10^{-3} m$, mit $7 \cdot 10^{-5} m$ TPPO

Der lineare Zusammenhang zwischen I_d und $\sqrt{v}$ deutet wiederum auf eine Diffusionshemmung (vgl. 4.2.3. und 4.4.5.) bei der Reduktion von 2-Nitropropan an der Silberamalgamelektrode und entspricht damit dem Ergebnis von Koopmann für die Reduktion des Nitrobenzols an Goldamalgam (6).

5. Elektrochemische Erzeugung von 2-Nitropropanradikalanionen

5.1. Einführung

Die elektrochemische Produktion von Radikalen in der EPR-Meßküvette (sog. in-situ-Methode) wurde von Maki und Geske (1) eingeführt und erlaubt, kurzlebige Radikale, welche als Zwischenprodukte bei elektrochemischen Reaktionen auftreten, nachzuweisen.

In einer Arbeit von Piette, Ludwig und Adams (2) wurde erstmalig der EPR-spektroskopische Nachweis elektrolytisch in wäßrigem Medium nach der in-situ-Methode erzeugter Radikalanionen aliphatischer Nitroverbindungen beschrieben. Als Meßelektrode wurde ein Quecksilberteich verwendet, dessen Oberfläche sich im empfindlichsten Teil des Mikrowellenresonators befand. Als Elektrolytlösung wurde 0,1 m KCl mit 10 % n-Propanol in Wasser ohne Puffersubstanz verwendet. Unter anderem wurde das 2-Nitropropanradikalanion erzeugt, dessen EPR-Spektrum interpretiert werden konnte. Aufspaltungskonstanten von 25,2 bzw. 4,6 Oe wurden für ^{14}N bzw. für das α -Proton gemessen. Den 6 Methylprotonen wurde eine Aufspaltungskonstante von 0,24 Oe zugeordnet.

Piette, Ludwig und Adams (2) beobachteten eine mittlere Lebensdauer des Radikalanions von der Größenordnung 0,5 s, was den von uns gemessenen Werten entspricht (vgl. 8.2.3.). Die Beobachtung von Radikalanionen aliphatischer Nitroverbindungen gelingt nur in basischem Milieu wegen der raschen Protonisierung und Weiterreaktion der Radikale, die in neutralem und saurem Milieu erfolgt. In unserem Fall wurde in gepuffertem Milieu gearbeitet: unter pH 9 konnten kaum noch Radikale beobachtet werden, im Unterschied zu aromatischen Nitroradikalanionen (2,3,6), wo infolge einer Delokalisation des ungepaarten Elektrons über das π -Elektronen-System eine Stabilisierung des Radikals erfolgt.

5.2. Apparatur

Es wurde dieselbe experimentelle Anordnung wie bei den Aufnahmen der stationären Stromspannungskurven in der EPR-Küvette verwendet, aber diesmal befand sich die Meßzelle im Resonator des Spektrometers. Die Lösung strömte mit einer Geschwindigkeit von etwa 1-2 mm/s durch die Zelle.

Es wurde potentiostatisch gearbeitet; das EPR-Signal wurde mit dem Spektrometer 12 X (Fa. AEG) aufgenommen. Das Potential und der sich einstellende stationäre Strom wurden zur Kontrolle mit einem Zweikanalschreiber (Moseley 7100 AM) verfolgt.

5.3. Experimentelles

Substanzen und Strömungseinrichtung wurden schon unter 4.5.1. und 4.5.2. eingehend beschrieben. Die Einwaagekonzentrationen des 2-Nitropropanes entsprachen $6,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}$, so daß nach etwa 3 Stunden die Konzentration in der Größenordnung von 10^{-3} m lag, was sich als günstiger Wert für die Produktion von Radikalanionen erwies.

Wegen des zu geringen Auflösungsvermögens des hier benutzten EPR-Spektrometers (AEG 12 X) gelang die Auflösung der Methylenprotonenhyperfeinstruktur (Aufspaltungskonstante $a_{\text{CH}} = 0,24 \text{ Oe}$, Ref.3) nicht, so daß im gemessenen Spektrum (Abb. 33) nur 6 Hyperfeinstrukturlinien mit einer Linienbreite der Extrema der Registrierkurve von 0,97 Oe (gemessen mit einer Modulationsamplitude von 0,315 Oe) auftreten. Es wurde jedoch bewußt nicht übermoduliert, um den Proportionalitätsfaktor zwischen dem normierten 1. Moment und der Signalamplitude (vgl. 6.2.) unabhängig von der Modulationsamplitude zu machen.

Um zu vermeiden, daß Radikale infolge zu rascher Strömung aus dem Küvettenraum weggespült werden oder zumindest in wesentlich unempfindlichere Teile der Zelle transportiert werden (vgl. 2.4.2.), mußten vor jeder Messung die Strömungsverhältnisse genau überprüft werden; dies erfolgte folgender-

maßen: bei einem Potential, wo die Radikalproduktion mit einer möglichst großen Stromausbeute erfolgt, wird die Strömung progressiv erhöht und das jeweilige Verhältnis zwischen Signalthöhe und stationärem Strom bestimmt. Da unter diesen Bedingungen der Stromausbeutefaktor β einen durch das eingestellte Potential bestimmten konstanten Wert hat, ist der Zusammenhang zwischen Signalamplitude S und stationärem Strom $I_{\text{stat.}}$ nur durch die Ordnung der Zerfallsreaktion der Radikale gegeben. Im Falle einer Zerfallsreaktion erster Ordnung gibt es einen linearen Zusammenhang zwischen S und $I_{\text{stat.}}$ (32). Im Falle einer Reaktion höherer Ordnung muß mit steigendem Strom die Radikalmenge stets hinter der bei 1. Ordnung existierenden zurückbleiben, da mit wachsender Radikalmenge die Reaktionsgeschwindigkeit stärker zunimmt als proportional zur Konzentration. Daher muß die Kurve $S = f(I_{\text{stat.}})$ eine konvexe Krümmung aufweisen (vgl. 8.3.3. und Abb. 43). Ein Abtransport der Radikale durch Strömung verschiebt die Kurve in die gleiche Richtung. Wenn im Experiment das Verhältnis $S/I_{\text{stat.}}$ bei Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit annähernd konstant bleibt, so kann es auf keinen Fall einen Abtransport der Radikale geben. Diese Grenze lag bei einer Geschwindigkeit parallel zur Elektrodenoberfläche von etwa 3,5 mm/s.

Eine andere, sehr wichtige Überprüfung, welche vor jeder Messung durchgeführt werden muß, betrifft die optimale Einstellung der Dämpfung der Mikrowellenleistung, um Sättigungserscheinungen zu vermeiden: ausgehend von einer relativ großen Dämpfung, z.B. 4 skt. auf dem nicht geeichten Dämpfungsglied, bei welcher die Abstimmung der Mikrowellenbrücke durchgeführt wurde, wurde progressiv die Dämpfung verkleinert und das Wachsen des EPR-Signals beobachtet. Hier sei erwähnt, daß nach jedem Durchlaufen von 0,5 Dämpfungseinheiten die Abstimmung der Mikrowellenbrücke erneut durchzuführen war. Als Arbeitseinstellung wurde immer die Dämpfung so eingestellt, daß ihr Wert um 0,2 Einheiten größer war als der Wert bei dem die erste Sättigungserscheinung zu beobachten war.

Es wurden zwei verschiedene Arten von stationären Messungen durchgeführt:

1. Bei fester Einstellung des magnetischen Feldes auf einen Wert, welcher einer Spitze des EPR-Signals entspricht, wurde der gesamte uns interessierende Potentialbereich durchlaufen, wobei sowohl die stationäre Stromspannungskurve als auch die stationäre Signalamplitude als Funktion des Potentials aufgenommen wurden.
2. Bei fester Einstellung des Potentials auf einen Wert bei dem die Produktion von Radikalanionen mit einer möglichst großen Stromausbeute β erfolgt, wird das gesamte EPR - Spektrum aufgenommen.

Das Signal/Rausch-Verhältnis war für diese Messungen ausreichend gut, so daß es nicht nötig war, den Mittelwertrechner einzusetzen. Über instationäre Messungen zur Bestimmung des Stromausbeutefaktors wird im Kapitel 8. berichtet.

5.4. Ergebnisse

Abbildung 33 zeigt das EPR-Spektrum des elektrochemisch erzeugten Radikalanions des 2-Nitropropans. Es wurde bei pH = 10,56 gearbeitet; die Zusammensetzung der Elektrolytlösung war dieselbe wie in 4.4.4. Die Zelle wurde mit einer Geschwindigkeit von etwa 1,2 mm/s durchströmt.

Die Radikalen wurden bei einem Potential von -1150 mV gegen eine Ag/AgCl-Bezugselektrode in gleicher Lösung erzeugt. Es stellte sich ein stationärer Strom von $-270 \mu\text{A}$ ein. Das Magnetfeld wurde mit einer Geschwindigkeit von 3 Oe/min durchfahren, die Modulationsamplitude betrug 0,315 Oe und die eingestellte Zeitkonstante war 0,3s.

Die gemessenen Aufspaltungskonstanten waren $a_{\text{H}}(\text{CH}) = 4,71$ Oe und $a_{\text{N}}(\text{NO}_2) = 25,7$ Oe. Für das Radikalanion des 2-Nitropropans haben Piette, Ludwig und Adams die Werte $a_{\text{H}}(\text{CH}) = 4,60$ Oe und $a_{\text{N}}(\text{NO}_2) = 25,2$ Oe gemessen (3). Es ist bekannt, daß die Aufspaltungskonstanten aromatischer Nitroradikalanionen in wäßriger Lösung von der Menge zugesetzter Alkohole abhängen (31).

Adams und Mitarbeiter verwendeten 10 Vol.% n-Propanol als Zusatz. Dagegen wurde hier mit 4 Vol.% Methanol gearbeitet.

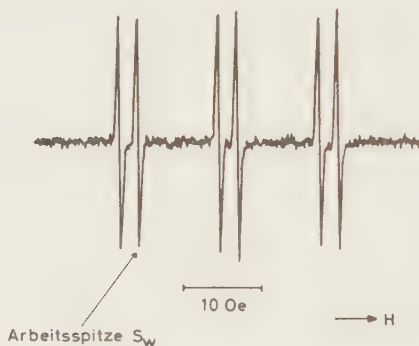


Abb.33 EPR-Spektrum des an der Silberamalgam-elektrode elektrochemisch erzeugten 2-Nitropropanradikal-anions. $c=1,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}$, $\text{pH}=10,56$, $E = -1,15 \text{ V}$ gegen Ag/AgCl in $0,7 \text{ m KCl}$.

Folgende Konvention wurde getroffen: für alle Messungen bei festgelegtem Magnetfeld wird stets mit der Hochfeldspitze des Tieffeld-Dubletts gearbeitet (Abb.33), die bei der Protonenresonanzfrequenz von $14090,38 \text{ kHz}$ liegt.

Abbildung 34 und 35 zeigen die aufgenommenen Stromspannungskurven bei der Reduktion von 2-Nitropropan an der Silberamalgam-elektrode sowie den Verlauf der Signalhöhe S_W (Arbeitsspitze). Es wurde bei $\text{pH} = 10,56$ gearbeitet. Die Elektrolytlösung war wieder $7 \cdot 10^{-1} \text{ m KCl}$ und 4 Vol.% Methanol in tri-distilliertem Wasser.

In Abb. 34 ist der unter 4.5.3. beobachtete inhibierende Effekt der Deckschicht (vgl. Abb.30) im wellenartigen Verlauf des Stromes in der Gegend des Grenzstromes versteckt. Diese Schwankungen haben eine Instabilität der Strömungsgeschwindigkeit als Ursache. In Abb.35 ist der bei der Beschreibung der polarographischen Stromspannungskurven schon erwähnte Inhibitoreffekt sehr deutlich zu erkennen.

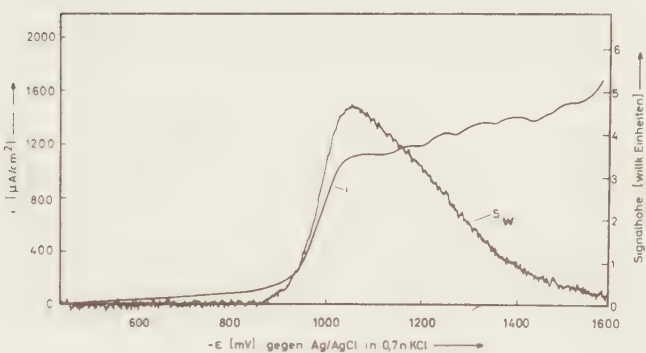


Abb.34 Stromspannungskurve und Signalverlauf bei der Reduktion von 2-Nitropropan an der Silberamalgamelektrode; $c=1,6 \cdot 10^{-3}$, Strömungsgeschwindigkeit = 0,8 mm/s, $\text{pH}=10,56$

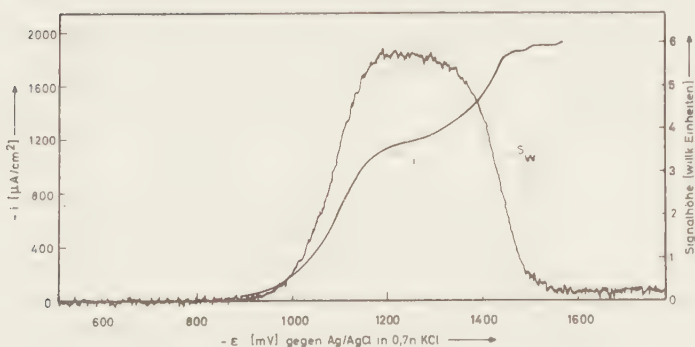


Abb.35 Stromspannungskurve und Signalverlauf bei der Reduktion von 2-Nitropropan an der Silberamalgamelektrode; $c=2,2 \cdot 10^{-3}$ m, mit $7 \cdot 10^{-5}$ m Triphenylphosphinoxid, Strömungsgeschwindigkeit = 1,7 mm/s, $\text{pH}=10,56$

Bemerkenswert ist der starke Einfluß des Inhibitorzusatzes auf die stationäre Radikalmenge in Lösung: nach einem vergleichbaren Anstieg, der jedoch bei Inhibitorzusatz um ca. 100 mV in die kathodische Richtung verschoben ist (Abb.35), durchläuft bei Inhibitorzusatz das Signal S_w ein Plateau, das sich von -1150 mV bis etwa -1300 mV erstreckt, um nachher rasch abzunehmen. Im anderen Fall (Abb.34) nimmt die stationäre Radikalmenge nach Durchlaufen eines Maximums bei -1050 mV in einem fast linearen Verlauf langsam ab. Der Potentialverlauf von S_w (Abb.34) entspricht qualitativ demjenigen, der von Koopmann und Gerischer (6) im Fall von Nitrobenzol beobachtet wurde.

Aus dem Verlauf von S_w (Abb.34 und 35) können schon qualitative Schlüsse über die Potentialabhängigkeit des Stromausbeutefaktors β sowie über den Reaktionsmechanismus der Reduktion gezogen werden. Es kann entnommen werden, daß bei Potentialen negativer als -1200 mV β ziemlich rasch abnehmen muß und bei -1600 mV gegen Null strebt. Über das Verhalten von β zwischen -900 mV und -1200 mV kann man aus Abb.34 und 35 nichts entnehmen, da in diesem Bereich sowohl der Gesamtstrom I als auch die Signalthöhe S_w zunehmen. Speziell für diesen Bereich wurden die in Kapitel 7. beschriebenen Methoden entwickelt.

Aus dem erheblichen Einfluß eines Inhibitorzusatzes auf den Verlauf von S_w kann man entnehmen, daß Adsorptionerscheinungen eine wesentliche Rolle bei elektrochemischen oder chemischen Weiterreduktionen der Radikalanionen an der Elektrodenoberfläche spielen. Als Konkurrenzreaktionen zu der Abdiffusion der Radikale in die Lösung treten Oberflächenreaktionen auf. Dieser Befund steht in völliger Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Holleck und Mitarbeitern (16,17,18) sowie mit denen von Koopmann und Gerischer (6) über aromatische Nitroverbindungen.

Allerdings war diese Schlußfolgerung in den genannten Arbeitsgruppen nicht auf Grund von Beobachtungen über den Einfluß von Inhibitoren auf die Radikalbildung gezogen worden.

6. Integration des EPR-Spektrums des 2-Nitropropanradikal-anions

6.1. Einführung

Um die bei der Eichung des Spektrometers mit Cu^{2+} -Ionen gewonnene Apparatekonstante $K(\text{H}_{\text{O},\text{r}})$ zur Bestimmung der Anzahl Spins in der Lösung verwenden zu können, muß die normierte Absorptionsintensität A des 2-Nitropropanradikal-anions gemessen werden.

In Analogie zu dem Verfahren, bei dem das erste Moment M_1 des Cu^{2+} -Derivativsignals durch Multiplizieren der Signalthöhe Y_{max} mit einem experimentell bestimmten Proportionalitätsfaktor p $[\text{Ce}^{2+}]$ gemessen wurde (vgl. 2.4.3.), wird auch hier zuerst dieser Proportionalitätsfaktor bestimmt, so daß alle zukünftigen Messungen bei konstantem Magnetfeld ausgeführt werden können, genau wie bei der Abscheidung bzw. Auflösung von Cu^{2+} -Ionen während der Eichmessungen (vgl. 3.2.).

Die Theorie der zweifachen analogen Integration eines Derivativsignals mit Hilfe von zwei in Serie geschalteten Operationsverstärkern wurde schon unter 2.4.3. eingehend beschrieben.

6.2. Durchführung der Integration

Es wurde zunächst unter potentiostatischen stationären Bedingungen das Tieffelddublett des EPR-Signals des Radikal-anions aufgenommen, wobei unter denselben experimentellen Bedingungen wie bei der Aufnahme des Gesamtspektrums gearbeitet wurde (vgl. 5.4.). Das Signal wurde in einem Mittelwertrechner (Hewlett-Packard 5480 A) gespeichert und anschließend mit Hilfe von zwei mit einem integrierenden RC-Glied ausgestatteten Operationsverstärkern (Dymec 2460 A) integriert. Das Derivativsignal und die Ergebnisse der ein- bzw. zweifachen Integration wurden auf einem X-Y-Schreiber (Moseley 7001 AM) aufgenommen.

Insgesamt wurde das EPR-Signal des Tieffelddubletts neunmal aufgenommen und jedes im Mittelwertrechner gespeicherte Signal wurde durchschnittlich fünfmal integriert; anschließend wurde der Mittelwert $\bar{M}_{1,D}$ gebildet. Das erste Moment M_1 des gesamten Signals des 2-Nitropropanradikalanions ergab sich durch Multiplizieren von $\bar{M}_{1,D}$ mit drei. Dieses Verfahren ist insofern gerechtfertigt, als wegen der viel größeren Aufspaltungskonstante des Stickstoffs ($a_N = 25,7$ Oe) im Vergleich zu derjenigen des α -Protons ($a_H(CH) = 4,71$ Oe) es keine Überlappung zwischen den einzelnen drei Dubletts des Gesamtspektrums gibt (vgl. Abb. 33). Die Aufnahme eines einzelnen Dubletts zur Integration hat den Vorteil, daß eine größere Auflösung der Abszisse auf dem Bildschirm des Mittelwertrechners ermöglicht wird, so daß die Integration genauer wird, abgesehen davon, daß auch eine eventuelle Drift des Magnetfeldes während der Signalaufnahme einen kleineren Fehler verursacht als bei der Integration des Gesamtspektrums. Zur Überprüfung wurden die beiden anderen Dubletts jeweils einmal aufgenommen und integriert. Die Ergebnisse stimmten bis auf $\pm 2\%$ mit $\bar{M}_{1,D}$ überein, was innerhalb der Fehlergrenze dieses Integrationsverfahrens liegt.

In unserem Fall wurde das Signal mit einer Modulationsamplitude von $H_m = 0,315$ Oe aufgenommen, so daß keine Verzerrung des Signals durch Übermodulation auftritt. Dies ist bei der Bestimmung des Proportionalitätsfaktors p zwischen M_1 und der Signalthöhe Y_w des Arbeitssignals unbedingt zu gewährleisten, denn obwohl der experimentelle Wert M_1/H_m unabhängig von der Modulationsamplitude H_m ist (29), wird bei Verzerrung des Signals durch Übermodulation der Wert Y_w/H_m kleiner mit wachsendem H_m , so daß der gewünschte Wert $p = M_1/Y_w$ verfälscht wird.

Falls man gezwungen ist, die Empfindlichkeit des Spektrometers optimal auszunutzen oder im Fall sehr linienreicher Spektren mit Übermodulation H_m zu arbeiten, kann man trotzdem durch ein indirektes Verfahren den Proportionalitätsfaktor p bestimmen: zuerst wird mit einer Modulationsamplitude H_m , bei

der keine Verzerrung des Signals auftritt, das gewählte Arbeitssignal aufgenommen, dessen Höhe Y_w bestimmt wird. Anschließend wird bei der Modulationsamplitude H_M das Spektrum aufgenommen und integriert. Zum Schluß wird p mit folgender Beziehung berechnet:

$$p = \frac{M_1}{Y_w} \cdot \frac{H_m}{H_M}$$

In diesem Fall muß allerdings darauf geachtet werden, daß die beiden Aufnahmen bis auf die unterschiedlichen Modulationsamplituden unter genau denselben Bedingungen aufgenommen werden, d.h. gleiche Empfindlichkeit des Spektrometers (kontrollierbar durch Aufnahme des sekundären Rubinstandard-Signals) und gleiche stationäre Bedingungen was Strom und Potential angeht.

6.3. Ergebnisse der Integrationen

Die experimentellen Bedingungen bei der Aufnahme der EPR-Spektren bzw. bei der Durchführung der Integration waren:

Aufnahmebedingungen:

Sweepgeschwindigkeit:	1 Oe/min
Verstärkungsfaktor G:	2,5
Modulationsamplitude:	0,315 Oe
Zeitkonstante	: 0,3 s
Empfindlichkeit S_A	: 0,1 V/cm
Empfindlichkeit S_y	: 0,25 V/cm
Dämpfung	: 1,3 skt
$I_{stat.}$	: 910 μA
Potential	: -1130 mV gegen Ag/AgCl im selben Elektrolyten
v_{in}	: 50 s/cm

Integration:

$R_1 C_1 R_2 C_2$	: $495 \pm 0,3 \% s^2$
v_{out}	: 10 s/cm
S_{y1}	: 0,25 V/cm
S_{y2}	: 0,1 V/cm

Abbildung 36 zeigt die Registrierkurve des Tieffelddoublets sowie die Ergebnisse seiner ein- bzw. zweifachen Integration.

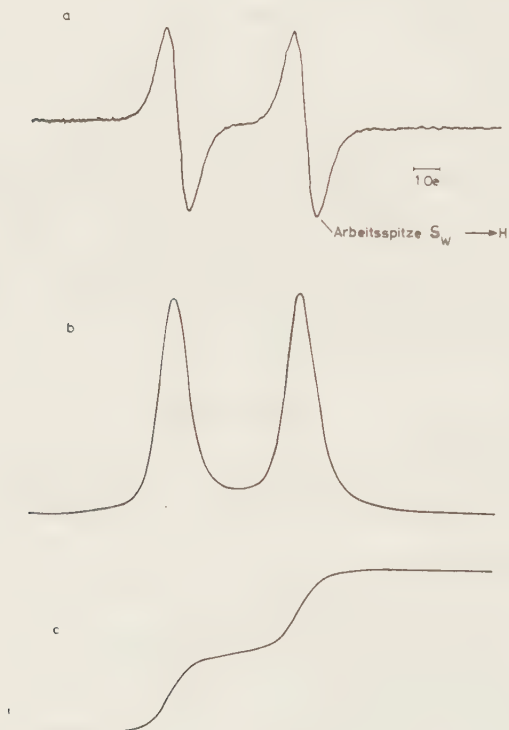


Abb.36 a) Tieffelddoublet des EPR-Signals des 2-Nitropropanradikalanions
 b) 1. Integration des Tieffelddoublets
 c) 2. Integration des Tieffelddoublets

Aus den Integrationsergebnissen und aus der vertikalen Höhe Y_w des gewählten Arbeitssignals (Hochfeldsignal des Tieffelddoublets) gemessen mit einer Modulationsamplitude H_m von 0,315 Oe ergab sich schließlich:

$$p = 5,37 \pm 2 \% [Oe^2]$$

so daß, auf Grund der Eichung des Spektrometers folgende Beziehung gewonnen wurde:

$$N = 1,802 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{S_y \cdot S_A}{G \cdot Y_r} \cdot Y_w \text{ [Mol]} \quad (40)$$

mit welcher die Anzahl der sich im Lösungsraum vor der Meßelektrode befindenden Radikalanionen des 2-Nitropropans bestimmt werden kann.

In Gl.(40) bedeuten:

- N : Menge der Radikalanionen des 2-Nitropropans [Mol]
- S_y : Empfindlichkeit des X-Y-Schreibers beim Aufschreiben von Y [V/cm]
- S_A : Empfindlichkeit des Mittelwertrechners bei der Aufnahme von Y [V/cm]
- Y_w : Signalamplitude, gemessen zwischen den beiden Extrema der Registrierkurve des Arbeitssignals [cm]
- Y_r : Signalamplitude, gemessen zwischen den beiden Extrema der Registrierkurve des Rubinsekundärstandards, welcher unter den sog. Standard-Bedingungen aufgenommen wurde. [mm]

Standard-Bedingungen für die Aufnahme des Rubinsignals:

Verstärkungsfaktor G_r	: 63
Modulationsamplitude $H_{m,r}$	: 6,3 Oe
Zeitkonstante	: 3 s
S_M	: 10 V

wobei S_M die Empfindlichkeit des Schreibers (Moseley 7100 AM), mit welchem das Rubinsignal aufgenommen wird, bedeutet; d.h. daß der volle Ausschlag des Schreibers (25 cm) einer Spannung von 10 V entspricht.

7. Methoden zur Bestimmung des Stromausbeutefaktors β

7.1. Einführung

Wie man schon qualitativ aus Abb. 34 und 35 sehen kann, besteht eine Potentialabhängigkeit des Stromausbeutefaktors β . Es sei hier nochmals daran erinnert, daß unter Stromausbeutefaktor der Anteil des Gesamtstromes verstanden wird, welcher zu Radikalen führt, die von der Elektrodenoberfläche in die Lösung diffundieren.

Um die Potentialabhängigkeit von β zu bestimmen, wurden im Anschluß an die im Anfang dieser Arbeit beschriebene Eichung des Spektrometers drei vom Prinzip her verschiedene Methoden entwickelt:

1. Galvanostatische Einschaltmessungen.
2. Ausschaltmessungen aus dem stationären Zustand.
3. Stationäre Messungen.

7.2. Galvanostatische Einschaltmessungen

In diesem Fall handelt es sich um ein galvanostatisches Verfahren, wobei ein kathodischer rechteckförmiger Stromimpuls durch die Zelle fließt. Es wird der EPR-Signalanstieg infolge der Radikalproduktion verfolgt und dessen zeitliche Ableitung im Zeitpunkt t_0 des Einschaltens des Stromes ausgewertet.

Wenn als x-Achse die Senkrechte zur Elektrodenoberfläche f gewählt wird, deren positiver Zweig in die Lösung führt und deren Nullpunkt mit der Elektrodenoberfläche übereinstimmt, können wir für die zeitliche Änderung der Konzentration schreiben

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \Psi(k, c) \quad (41)$$

wobei $c = c(x, t)$ die Konzentration der elektrochemisch gebildeten 2-Nitropropanradikalanionen im Lösungsraum vor der Elektrode darstellt.

Die Funktion $\Psi(k, c)$ ist eine im allgemeinen unbekannte Funktion der Konzentration c und einer oder mehrerer Geschwindigkeitskonstanten k ; sie beschreibt die chemischen Reaktionen der Radikale in der Lösung. Würden die Radikale nach einer Reaktion 1. Ordnung abreagieren, so könnte Gl.(41) integriert werden, und man könnte einen analytischen Ausdruck für die zeitliche Signalveränderung beim Ein- bzw. Ausschalten des Stromes (32) angeben. In anderen Fällen scheint eine geschlossene Lösung nicht möglich zu sein.

Es gelten als Rand- bzw. Anfangsbedingungen:

$$\begin{aligned}
 1. \quad \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0, t} &= \frac{\beta \cdot I}{n \cdot F \cdot D \cdot f} \\
 2. \quad \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=\delta, t} &= 0 \\
 3. \quad c(x, t=0) &= 0 \\
 4. \quad c(\delta, t) &= 0
 \end{aligned}
 \tag{42}$$

Die 1. Bedingung ist das 1. Ficksche Gesetz. Im galvanostatischen Fall ist I konstant. Die 2. und 4. Bedingungen besagen, daß aus der Diffusionsschicht der Dicke δ keine Radikale herausdiffundieren, da ihre mittlere Lebensdauer τ so klein sein soll, daß die Reaktionsschichtdicke $\delta_R = \sqrt{D\tau}$ klein gegenüber δ ist. Die 3. Bedingung besagt, daß im Zeitpunkt $t=0$ des Einschaltens des Stromes überall im Lösungsraum keine Radikale vorhanden sind.

In Gl. (42) und (43) bedeuten:

- I [A] : Strom
- f [cm²] : Elektrodenfläche
- β : Stromausbeutefaktor
- n : Zahl der Elektronen, die bei der Durchtrittsreaktion zur Bildung des Radikals ausgetauscht werden (in unserem Fall $n=1$)

- D [cm^2/s] : Diffusionskoeffizient des Radikalanions
 F [Cb] : Faradaysche Zahl
 δ [cm] : Nernstsche Diffusionsschichtdicke

Räumliche Integration von Gl. (41) liefert nach Multiplikation mit f

$$\begin{aligned}
 f \cdot \int_0^d \frac{dc}{dt} dx &= D \cdot f \cdot \int_0^d \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} dx - f \cdot \int_0^d \Psi(k, c) dx \\
 \frac{dN}{dt} &= D \cdot f \cdot \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_0^d - f \cdot \int_0^d \Psi(k, c) dx \\
 &= D \cdot f \left[\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=d} - \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} \right] - \Phi(t)
 \end{aligned}$$

so daß man, unter Berücksichtigung von Gl. (42) und der Tatsache daß, wenn der Konzentrationsgradient schon bei $x = \delta$ den Wert Null hat, es umso mehr gerechtfertigt ist $(\partial c / \partial x)_{x=d} = 0$ zu setzen, folgende Beziehung erhält:

$$\frac{dN}{dt} = - \frac{\beta \cdot I}{F} - \Phi(t) \quad (44)$$

Die Integrationsgrenze d ist der Abstand zwischen der Elektrodenoberfläche und der Wandung der Quarzküvette ($d \approx 0,3 \cdot 10^{-1} \text{cm}$). N bedeutet die Molzahl der sich im Lösungsraum vor der Elektrode befindenden Radikalanionen. Die Funktion $\Phi(t)$ hat die Dimension $[\text{Mol/s}]$, hängt von N und von t ab und ist ein Maß für die pro Zeiteinheit zerfallenden Radikalanionen im gesamten Lösungsraum.

Der zeitliche Verlauf der unbekannten Funktion $\Phi(t)$ kann qualitativ angegeben werden: Bis zum Zeitpunkt t_0 des Einschaltens des Stromimpulses ist $\Phi = 0$, denn in der Lösung sind keine Radikalanionen vorhanden; bei Zeiten größer als t_0 steigt Φ kontinuierlich, bis der stationäre Zustand erreicht wird, d.h.

$(dN/dt) = 0$, so daß aus Gl.(44) die Beziehung

$$\Phi_{\text{stat.}} = - \frac{\beta_{\text{stat.}} \cdot I}{F} = \text{konst.} \quad (45)$$

erhalten wird.

Gl.(45) charakterisiert den stationären Zustand, wo pro Zeiteinheit in der Meßküvette genau so viele Radikalanionen zerfallen wie an der Elektrode gebildet werden. Beim Einschalten gilt also, da $\Phi = 0$,

$$\left(\frac{dN}{dt} \right)_{t_0} = - \frac{\beta \cdot I}{F} \quad (46)$$

oder, da die EPR-Signalamplitude S über einen durch Eichung bestimmten Proportionalitätsfaktor m mit der Radikalmenge N zusammenhängt,

$$\left(\frac{dS}{dt} \right)_{t_0} = - m \cdot \frac{\beta \cdot I}{F} \quad (47)$$

Abbildung 37 skizziert den Verlauf von S beim galvanostatischen Einschalten.

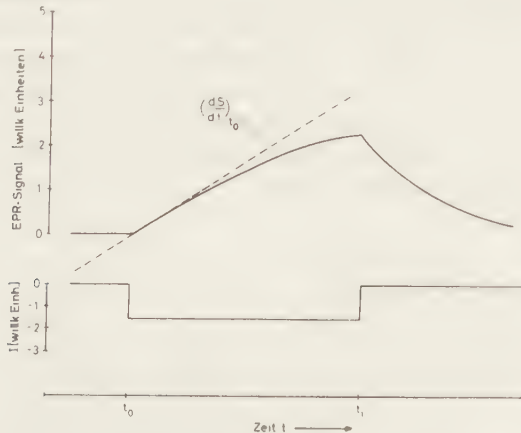


Abb.37 Schematischer Verlauf von S beim galvanostatischen Einschalten.

Die Tangente $(dS/dt)_{t_0}$ wird graphisch ermittelt. Da nur der unmittelbar nach t_0 beobachtete zeitliche Verlauf von S für diese Methode nötig ist, braucht man die Länge des Stromimpulses nicht so groß zu wählen, bis sich der stationäre Zustand $(dS/dt) = 0$ einstellt.

Aus Gl.(47) erhält man mit dem graphisch ermittelten Wert von $(dS/dt)_{t=0}$ bei bekanntem m (aus Gl.(40)) und Strom I den Stromausbeutefaktor β .

Die Potentialabhängigkeit von β kann durch Messung bei verschiedenen Strömen bestimmt werden. Das Problem der Zuordnung des β -Wertes zum Potential wird in 8.1.2. behandelt.

Die Bestimmung des Stromausbeutefaktors nach Gl.(47) setzt allerdings voraus, daß die Ladungsmenge Q_{ad} , die nach dem Einschalten möglicherweise zum Aufbau einer Adsorptionsschicht des Radikals an der Elektrodenoberfläche verbraucht wird, vernachlässigt werden kann. Wäre dies nicht der Fall, so würde das EPR-Signal erst dann ansteigen, wenn Q_{ad} geflossen ist. Die EPR-Signalverzögerung ist deshalb zu erwarten, weil adsorbierte Radikale durch Wechselwirkung untereinander und mit der Elektrodenoberfläche ein anderes Spektrum als gelöste Radikale haben. In unseren Experimenten konnte bei der uns zugänglichen Zeitauflösung (siehe 8.1.3.) ein verzögertes Ansteigen des EPR-Signals nicht beobachtet werden. Dagegen wurde bei Einschaltmessungen am Nitrobenzolsystem (32) ein verzögerter Signalaufbau bzw. ein verzögerter Signalabbau bei Stromunterbrechung beobachtet.

7.3. Ausschaltmessung

Bei dieser Methode wird potentiostatisch gearbeitet. Nach potentiostatischem Einschalten läßt man den stationären Zustand mit Strom $I_{stat.}$ sich einstellen und unterbricht plötzlich den Stromkreis. Die zeitliche Abnahme des EPR-Signals beim Ausschalten wird gemessen und die Ableitung $(dS/dt)_{t_a}$ im Zeitpunkt t_a der Stromkreisunterbrechung wird graphisch bestimmt und ausgewertet.

Im stationären Zustand gilt entsprechend Gl. (45)

$$\Phi_{\text{stat.}} = - \frac{\beta_{\text{stat.}} \cdot I_{\text{stat.}}}{F} \quad (48)$$

Wenn nach Einstellung des stationären Zustandes im Zeitpunkt t_a der Strom ausgeschaltet wird, gilt nach Gl. (44) mit $I(t_a) = 0$

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{t_a} = - \Phi_{\text{stat.}} \quad (49)$$

Für den Stromausbeutefaktor $\beta_{\text{stat.}}$ im stationären Zustand folgt daher aus Gl. (48) und Gl. (49) mit Berücksichtigung des Proportionalitätsfaktors m zwischen EPR-Signal und Radikalmenge:

$$\beta_{\text{stat.}} = - \frac{(dS/dt)_{t_a} \cdot F}{m \cdot I_{\text{stat.}}} \quad (50)$$

Gl.(50) hat dieselbe Form wie Gl.(47). Da β Potentialabhängigkeit zeigt, kann es geschehen, daß die nach Gl.(47) und (50) mit demselben Strom gemessenen β -Werte sich unterscheiden. Experimentell erfolgt die Einstellung des stationären Zustandes bei Strömung der Lösung durch die Küvette. Daher muß hier ebenso wie bei der Aufnahme der stationären Signal-Potentialkurven (Abb.34 und 35) darauf geachtet werden, daß die Radikale nicht weggespült werden.

Gl.(50) erlaubt die Zuordnung des Wertes $\beta_{\text{stat.}}$ zum stationären Potential der Elektrode, das im Versuch potentiostatisch vorgegeben wurde. Naturgemäß enthält dieses Potential alle auftretenden Überspannungsanteile. Ihre Auftrennung in die verschiedenen Überspannungsarten wäre Aufgabe einer gesonderten elektrodenkinetischen Messung.

Bei Auswertung von Gl.(50) muß ähnlich wie beim galvanostatischen Einschaltverfahren (vgl.4.2.) auf etwa störende Ad-

sorptionsphänomene geachtet werden. Würden im Moment des Ausschaltens adsorbierte Radikale in die Lösung zu desorbieren beginnen, so ließe sich die Signaländerung im Ausschaltmoment t_a nicht durch Gl.(50) beschreiben. An einer Reihe von Systemen haben Hirasawa et al. (7) und Koopmann (32) bei Ausschaltversuchen eine Verzögerung des Signalabklingvorganges und sogar einen Anstieg des Signals nach dem Ausschalten beobachtet. Bei den hier zu beschreibenden Versuchen am 2-Nitropropan wurden solche Effekte nicht gefunden.

7.4. Stationäre Messungen

Hier wird ein Verfahren beschrieben, welches, ausgehend von irgendeinem β -Wert, der mit den vorher erwähnten Methoden bestimmt wurde, die Potentialabhängigkeit des Stromausbeutefaktors β aus Messungen im stationären Zustand liefert.

Um die Methode zu erläutern, soll zunächst angenommen werden, daß die gebildeten Radikale, nachdem sie von der Elektrodenoberfläche in die Lösung diffundiert sind, nach einer Reaktion 1. Ordnung zerfallen. In diesem Fall gilt die Beziehung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - k \cdot c \quad (51)$$

wobei wie unter 7.2. $c = c(x,t)$ die Konzentration des Radikalanions im Lösungsraum vor der Elektrode darstellt und k die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion 1. Ordnung bedeutet. Unter galvanostatischen Bedingungen gelten dieselben Randbedingungen wie unter 7.2. schon angegeben, so daß man in Analogie zu Gl.(44) durch Integration über x folgende Beziehung erhält:

$$\frac{dN}{dt} = - \frac{\beta I}{F} - kN \quad (52)$$

Durch Trennung der Variablen und mit der Anfangsbedingung $N = 0$ für $t = 0$ erhält man schließlich:

$$N = - \frac{\beta I}{Fk} (1 - e^{-kt}) \quad (53)$$

Gl.(53) beschreibt den zeitlichen Aufbau der Radikalanionenmenge nach galvanostatischem Einschalten bis zum stationären Zustand. Im stationären Zustand gilt

$$N_{\text{stat.}} = - \frac{\beta I}{Fk} \quad (54)$$

Gl.(54) zeigt, daß man aus einer stationären Messung allein nur das Verhältnis β/k messen kann. Erst eine Ein- oder Ausschaltmessung erlaubt - allerdings nur bei Abwesenheit von störenden Adsorptionseffekten - die Bestimmung des Stromausbeutefaktors. Falls die geschwindigkeitsbestimmende Lösungsreaktion des Radikals von 1. Ordnung ist, kann man nach Gl.(54) auch noch k bestimmen, wenn $N_{\text{stat.}}$ und β gemessen werden.

Im allgemeinen sind jedoch die Lösungsreaktionen höherer als von 1. Ordnung. Dies ist auch - entgegen der Annahme Koopmanns - beim Nitrobenzoleradikalanion der Fall (siehe Einleitung 1.). Wenn für solche Fälle die Differentialgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \psi(k, c) \quad (41)$$

nicht gelöst werden kann, ist nur noch die Messung des Stromausbeutefaktors β nach einem der beiden Ein- bzw. Ausschaltverfahren (siehe 7.2. und 7.3.), in die die Ordnung der Lösungsreaktion deshalb nicht eingeht, weil die Größe (dN/dt) in einem Zeitintervall gemessen wird, der klein gegen die mittlere Lebensdauer des Radikals ist.

Würde man $N_{\text{stat.}}$ als Funktion des folgendermaßen definierten Radikalproduktionsstromes

$$I_p = \beta I$$

auftragen, so erhielte man im Falle einer Reaktion 1. Ordnung eine Gerade mit der Steigung $1/Fk$, bei Reaktionen höherer

Ordnung jedoch qualitativ eine Abweichung der in Abb.43 dargestellten Art.

Ein Experiment der in Abb.43 vorgestellten Art läßt sich nur durchführen, wenn β durch Ein- bzw. Ausschaltverfahren (siehe 7.2. und 7.3.) ermittelt worden ist. Es kann dazu dienen, eine Aussage über die Ordnung der Radikalreaktion zu gewinnen. Die Tatsache, daß man bei konstantem Potential, also bei konstantem Stromausbeutefaktor β , eine konvexe Kurve erhält (siehe 8.3.3.), deutet schon an, daß es im Falle des 2-Nitropropanradikalanions sich nicht um eine Abreaktion 1. Ordnung handelt.

Der Zusammenhang zwischen $N_{\text{stat.}}$ und I_p ist charakteristisch für die Ordnung der Zerfallsreaktion und hängt nur von deren Reaktionsmechanismus ab. Da in unserem Fall der genaue Mechanismus der Zerfallsreaktion der Radikalanionen unbekannt ist, so daß Gl.(41) nicht ohne weiteres integrierbar ist, muß der Zusammenhang

$$N_{\text{stat.}} = f(I_p)$$

experimentell bestimmt werden (vgl.8.3.3.). Wenn diese Kurve erhalten worden ist - bei einem festen Potential, für welches der Stromausbeutefaktor β durch Ein- bzw. Ausschaltexperiment bereits bestimmt worden ist - kann man die Potentialabhängigkeit von β folgendermaßen bestimmen:

unter potentiostatischen Bedingungen läßt man $I_{\text{stat.}}$ und $N_{\text{stat.}}$ sich einstellen und aus der experimentell gewonnenen Kurve $N_{\text{stat.}} = f(I_p)$ wird dem sich eingestellten $N_{\text{stat.}}$ ein gewisser I_p zugeordnet, mit welchem β nach folgender Beziehung

$$\beta = \frac{I_p}{I_{\text{stat.}}} \quad (55)$$

für das betreffende Potential berechnet werden kann. Dies wird für verschiedene Potentiale im uns interessierenden Potentialbereich wiederholt.

Diese Methode, wie auch das Ausschaltverfahren (siehe 7.2.), hat den Vorteil, daß jedem so bestimmten β ein eindeutiges

Potential zugeordnet werden kann, was nicht ohne weiteres der Fall beim galvanostatischen Einschaltverfahren ist.

8. Bestimmung des Stromausbeutefaktors β

Einführung

Die unter 7. beschriebenen Verfahren würden zur Bestimmung des Stromausbeutefaktors β und dessen Potentialabhängigkeit bei der elektrochemischen Reduktion von 2-Nitropropan an der Silberamalgamelektrode verwendet.

Sowohl beim galvanostatischen Einschaltverfahren als auch beim Ausschaltexperiment mußte das Signal/Rausch-Verhältnis durch Verwendung eines Mittelwertrechners verbessert werden, um die Meßkurven auswerten zu können.

8.1. Galvanostatische Einschaltmessungen

8.1.1. Apparatur

Die Elektrolysezelle war dieselbe EPR-Quarzküvette wie bei der Eichung des Spektrometers (vgl.3.). Als Meßelektrode diente eine Silberamalgamelektrode (vgl.4.3.2.) und als Bezugslektrode wurde eine Ag/AgCl-Elektrode verwendet (vgl.4.5.1.). Es wurde, wie bei den schon durchgeführten stationären Messungen (vgl.5.), nur mit einer Platin-Gegenelektrode gearbeitet (GE I auf Abb.10).

Stromquelle, Steuerprogramm und Signalverarbeitung waren dieselben wie bei der Abscheidung bzw. Auflösung von Cu^{2+} -Ionen zur Eichung des Spektrometers (vgl.3.); der Strom I und das Signal S wurden über den Mittelwertrechner (Hewlett-Packard 5480 A) mit einem X-Y-Schreiber (Moseley 7001 AM) aufgenommen. Das sich während des galvanostatischen Stromimpulses einstellende Poten-

tial wurde mit einem Schreiber (Moseley 7100 AM) aufgeschrieben.

Bei allen Ein- und Ausschaltmessungen mußte die Anstiegszeit des Spektrometers von etwa 4 ms voll ausgenutzt werden, um sicher zu gehen, daß die Anstiegszeit klein gegen die Lebensdauer der Radikale war.

8.1.2. Experimentelles

Obwohl das Meßprinzip im Grunde genommen instationär ist, wurde stets die Zelle langsam durchströmt (ca. 0,7 mm/s). Nach jeder Messung wurde wie bei der Eichung mit Cu^{2+} -Ionen über das Magnetventil mit der 3-4-fachen Menge an Lösung, die dem Küvettenvolumen entspricht, gespült. Dies hat den Vorteil, daß die Wartezeit bis zur nächsten Messung erheblich verkürzt werden konnte, obwohl es natürlich durchaus möglich gewesen wäre, nach Unterbrechung des Stromes, einige Zeit abzuwarten bis sich der Anfangszustand wieder eingestellt hat. Bei der Einstellung der Strömungsgeschwindigkeit wurde wie üblich (vgl. 5.) geprüft, daß keine Radikale aus dem empfindlichsten Teil des Resonators weggespült werden.

Die Zusammensetzung der Meßlösung war:

0,7 m KCl

4 Vol.% Methanol

pH = 10,56 (NaOH/Phosphat-Puffer)

tridestilliertes Wasser

In dieser Meßlösung befand sich nach einer Einwaage von $6,25 \cdot 10^{-3}$ m 2-Nitropropan während der Messung eine Konzentration von ca. $1,3 \cdot 10^{-3}$ m an Depolarisator.

Um die Messungen auszuwerten, wurde zuerst der Rubin aufgenommen, dann das gesamte Arbeitssignal; daraus wurde das Verhältnis $\delta = Y_w / S_w$ bestimmt, wobei Y_w die Spitze-Spitze-Amplitude des Arbeitssignals (Nulldurchgang: 14088,37 kHz) bedeutet, und S_w die Größe der Arbeitsspitze (14090,38 kHz) gemessen

von der Grundlinie des Spektrums. Der Wert von γ lag i.a. zwischen 1,86 und 1,93, d.h. die Signale waren nie ganz symmetrisch. Wenn γ bestimmt ist, genügt es, alle Messungen bei einem einzigen konstanten Wert des Magnetfeldes durchzuführen, welcher der Arbeitsspitze entspricht: ΔY_w ergibt sich dann aus $\gamma \cdot \Delta S_w$, so daß sich die getrennte Untersuchung von $\Delta Y_w^{\uparrow}$ und $\Delta Y_w^{\downarrow}$ erübrigt. Es wurde mehrmals überprüft, ob sich γ im Laufe der Messung verändert, aber es konnten nie Veränderungen festgestellt werden, welche diese Auswertungsmethode hätten in Frage stellen können.

Nach jeder Meßreihe wurde das Rubinsignal wieder aufgenommen; die Empfindlichkeit des Spektrometers war im allgemeinen nach einer Anlaufzeit des Spektrometers von ca. 4 Stunden bis auf 1-3 % stabil.

Durch Veränderung des Stromes I konnten Messungen bei verschiedenen Potentialen durchgeführt werden. Die Stromimpulslänge wurde immer so gewählt, daß man auf alle Fälle weit unter der Transitionszeit blieb. Es hatte sich nämlich erwiesen, daß, wegen der geometrischen Anordnung der Meßzelle, im Falle von Wasserstoffentwicklung die auf der Elektrodenoberfläche haftenden H_2 -Blasen kaum durch Spülen zu entfernen sind. Dieser Punkt sollte bei jeder Messung in der EPR-Küvette besonders beachtet werden, da sonst im Laufe der Meßreihe auf Grund von Blasenbildung sich sowohl die Empfindlichkeit der spektroskopischen Meßanordnung als auch die Eigenschaften der Meßelektrode verändern können.

8.1.3. Ergebnisse

Um den gemessenen Werten von β ein Potential zuzuordnen, mußte eine für die gesamte galvanostatische Einschaltmeßreihe gemeinsame Konvention getroffen werden. Abbildung 38 zeigt den Potentialverlauf bei einer galvanostatischen Einschaltmessung. Erwartungsgemäß stellt sich beim Einschalten des Stromes I zuerst sprunghaft ein gewisses Potential ein, welches sich dann während der Dauer des Stromimpulses in kathodische Richtung verschiebt

und nach Ende des Stromimpulses allmählich den Anfangswert wieder erreicht. Dieser Anfangswert des gemessenen Potentials, sog. "Ruhepotential" U_r , kann auf keinen Fall etwa als Gleichgewichtspotential betrachtet werden, da sich zu diesem Zeitpunkt keine Radikalanionen in der Lösung befinden.

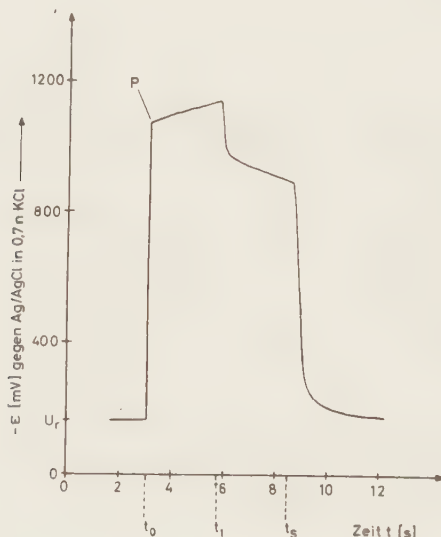


Abb.38 Potentialverlauf während der galvanostatischen Einschaltmessung am 2-Nitropropan
 $c = 1,64 \cdot 10^{-3} \text{ m}$, $\text{pH} = 10,56$, $0,7 \text{ m KCl}$,
 4 Vol.% Methanol in tridestilliertem Wasser
 $i = -1072 \mu\text{A}/\text{cm}^2$
 t_0 = Einschaltmoment des Stromimpulses
 t_1 = Ausschaltmoment des Stromimpulses
 t_s = Beginn der Spülung

Jeder Messung von β wurde das Potential P (Abb.38) zugeordnet, welches sich unmittelbar nach dem Potentialsprung beim Einschalten des Stromes einstellt.

Abbildung 39 zeigt ein typisches Ergebnis einer galvanostatischen Einschaltmessung. Die Zeit t_0 entspricht dem Einschalten des Stromimpulses, welcher bis t_1 dauert. Die Spülung der Meßzelle erfolgt außerhalb des Bildschirmbereiches des Mittelwertrechners und ist auf Abb.39 nicht zu sehen.

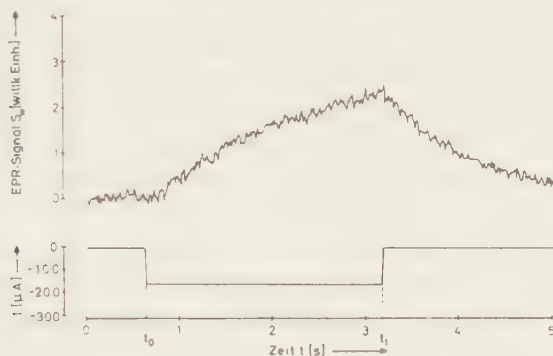


Abb.39 Zeitlicher Verlauf des EPR-Signals gemessen an der Arbeitsspitze S_w der Registrierkurve des 2-Nitropropanradikalanions während der Elektrolyse mit rechteckigem Stromimpuls. $c = 1,65 \cdot 10^{-3} \text{ m}$, $\text{pH} = 10,56$, $7 \cdot 10^{-5} \text{ m}$ Triphenylphosphinoxid als Inhibitor, $0,7 \text{ m}$ KCl, $4 \text{ Vol.}\%$ Methanol. Die Elektrodenoberfläche betrug $0,25 \text{ cm}^2$. 1 Skalenteil von S_w entspricht $2,56 \cdot 10^{-10} \text{ Mol}$ 2-Nitropropanradikalanion.

Abbildung 39 wurde nach 65 Wiederholungen der Messung erhalten. Die Auswertung der aufgenommenen Messkurven wurde folgendermaßen durchgeführt: Nachdem - entsprechend der im Abschnitt 7.2. beschriebenen Theorie - die Tangente $(dS_w/dt)_{t_0}$ graphisch ermittelt wurde (Abb.37), wird der Ordinatenwert t_0 dieser Tangente bei einer Zeit von $(t_0 + 1 \text{ s})$ bestimmt. Dieser Wert entspricht

der Menge Radikale, die sich bei einem Elektrolysestrom I nach 1 s im Lösungsraum vor der Elektrode befinden würde, wenn die erzeugten Radikalanionen stabil wären. Diese Menge Radikale wird mit Hilfe von Gl.(40) aus dem Ordinatenwert der Tangente bestimmt. Aus Gl.(46) ergibt sich schließlich der gesuchte Stromausbeutefaktor β für die elektrochemische Produktion von freien Radikalanionen. Um die unvermeidliche Unsicherheit bei der graphischen Ermittlung der Tangente $(dS_w/dt)_{t_0}$ zu verkleinern, wurden beim gleichen I durchschnittlich 6 Meßkurven aufgenommen, ausgewertet und anschließend der Mittelwert von β gebildet.

Abbildung 40 zeigt das Ergebnis der galvanostatischen Einschaltmessungen.

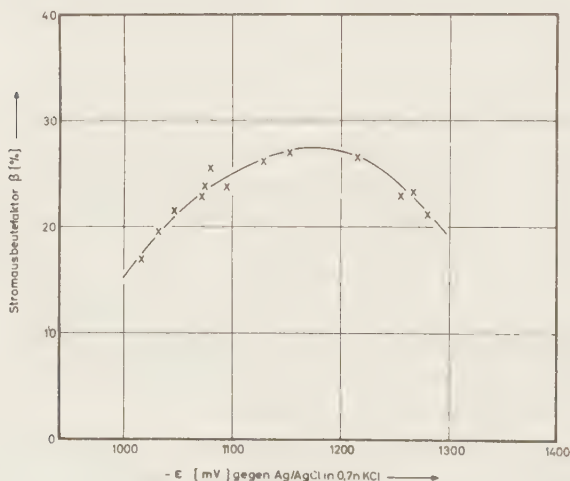


Abb.40 Potentialabhängigkeit des Stromausbeutefaktors β gemessen nach der galvanischen Einschaltmethode. Konzentration des 2-Nitropropans zwischen 10^{-3} und $2 \cdot 10^{-3} \text{ m}$, $\text{pH}=10,56$ mit $7 \cdot 10^{-5}$ Triphenylphosphinoxid als Inhibitor

8.2. Ausschaltmessungen

8.2.1. Apparatur

Zelle, Elektrode, Strömungseinrichtung, Meßlösungen und Signalverarbeitung bleiben gegenüber der galvanostatischen Einschaltmethode unverändert.

Es wurde potentiostatisch gearbeitet, wobei die Sollspannung während der ganzen jeweiligen Messung mit einem Präzisionsspannungsgeber (Knick) als Sollspannungsquelle konstant gehalten wurde. Es wurde lediglich der Stromkreis periodisch unterbrochen, um das Abklingen der Radikalanionen zu verfolgen.

Die Stromkreisunterbrechung erfolgte mit Hilfe eines Relais (Clare 1010), welches von einem Sägezahn-generator (Tektronix 162), einem Impuls-generator (Tektronix 161) und einem als Gate-Generator geschalteten Impuls-generator (Tektronix 161) gesteuert wird.

8.2.2. Experimentelles

Da in diesem Fall, wie schon unter 7.3. eingehend beschrieben wurde, aus dem stationären Zustand ausgeschaltet wird, ist es hier sehr wichtig, absolut konstante Strömungsverhältnisse während der ganzen Messung beizubehalten. Es wurde i.a. mit Strömungsgeschwindigkeiten von 1-2 mm/s relativ zur Meßelektrodenoberfläche gearbeitet.

Der Ablauf eines Meßvorganges war der folgende:

Bei t_0 wird der Stromkreis geschlossen, wobei sich nach ca. 7s ein stationärer Strom $I_{\text{stat.}}$ eingestellt hat, bei t_1 wird der Mittelwertrechner getriggert, bei $(t_1 + 1s)$ wird der Stromkreis unterbrochen, wobei auf dem Bildschirm des Mittelwertrechners das Abklingen des Signals S zu beobachten ist (Abb.41) und bei t_2 wird über das Magnetventil kurz gespült.

Dieser Zyklus wurde n-mal wiederholt. Die Stationarität der

Strömungsverhältnisse kann kontrolliert werden, indem man den sich einstellenden stationären Strom $I_{\text{stat.}}$ bei jedem Durchgang beobachtet. Da hauptsächlich Diffusionshemmung bei diesem Elektrodenprozeß auftritt, ist $I_{\text{stat.}}$ äußerst empfindlich gegenüber den geringsten Schwankungen der Durchströmungsgeschwindigkeit der Lösung.

8.2.3. Ergebnisse

Abbildung 41 zeigt ein typisches Meßergebnis einer Ausschaltmessung.

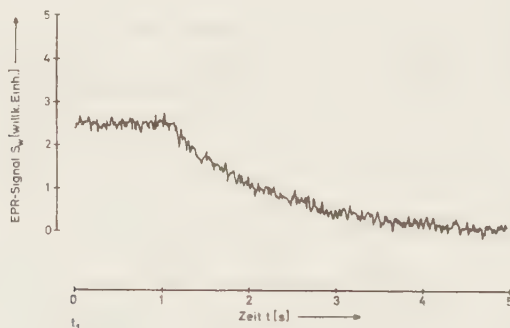


Abb.41 Zeitlicher Verlauf des EPR-Signals gemessen an der Arbeitsspitze S_w der Registrierkurve des 2-Nitropropanradikalanions beim Ausschalten des Stromes. Vor dem Ausschalten waren $i_{\text{stat.}} = -312 \text{ A/cm}^2$ und $\epsilon = -1140 \text{ mV}$ gegen Ag/AgCl in $0,7 \text{ n KCl}$. Die Messung wurde bei einer Konzentration des 2-Nitropropan von $1,80 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ durchgeführt; $\text{pH}=10,56$, $7 \cdot 10^{-5} \text{ m}$ Triphenylphosphinoxid als Inhibitor, $4 \text{ Vol.}\%$ Methanol in tridestilliertem Wasser.
1 Skalenteil von S_w entspricht $1,11 \cdot 10^{-10} \text{ Mol 2-Nitropropanradikalanion}$.

In diesem Verfahren ist das zuzuordnende Potential festgelegt und innerhalb des uns interessierenden Bereiches frei einstellbar. Der einzige Unsicherheitsfaktor ist die genaue Bestimmung von I_{stat} , welcher in Gl.(50) eingesetzt wird, um den Stromausbeutefaktor zu berechnen. Man muß also die Zeit, bei der der Stromkreis geschlossen ist (t_0 bis $(t_1 + 1\text{s.})$) so lange wählen, daß eine völlige Stationarität von S_w und vom Strom gewährleistet ist. Dieser Punkt setzt eine drastische untere Grenze für den Wiederholungsrhythmus der einzelnen Messungen. In unserem Fall wurde mit einer Periode von 15 s. gearbeitet:

Abbildung 42 zeigt die Potentialabhängigkeit des Stromausbeutefaktors β gemessen nach der Ausschaltmethode aus dem stationären Zustand.

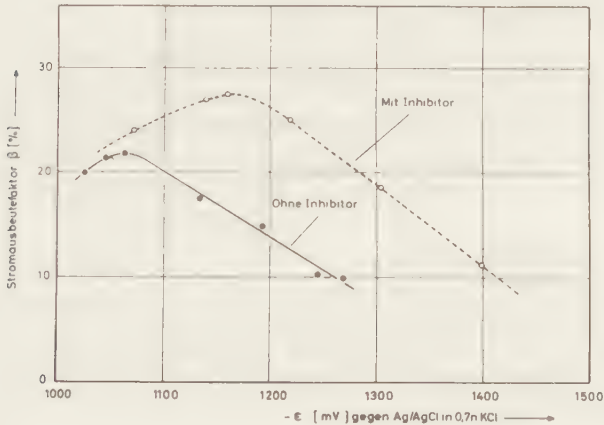


Abb.42 Potentialabhängigkeit des Stromausbeutefaktors β , gemessen nach der Ausschaltmethode.

Konzentration des 2-Nitropropans zwischen 10^{-3} und $2 \cdot 10^{-3}$, $\text{pH}=10,56$, mit $7 \cdot 10^{-5}$ m Triphenylphosphinoxid als Inhibitor bzw. ohne Inhibitor.

8.3. Stationäre Messungen

8.3.1. Apparatur

Es wurde unter genau denselben apparativen Bedingungen wie bei den in Abschnitt 5. beschriebenen stationären Messungen gearbeitet. Es wurde lediglich, um die Strömungsgeschwindigkeit in möglichst feiner Art verändern zu können, bei der Aufnahme der Kurve $N_{\text{stat.}} = f(I_p)$ (vgl. 8.3.2.) mit einer 30 cm langen Kapillare gearbeitet, deren Spitze wie üblich ins Wasser tauchte. Erfahrungsgemäß ist es günstiger, mit langen Kapillaren, d.h. mit großem Strömungswiderstand, dafür aber mit relativ großen Höhenunterschieden zwischen dem Niveau des Vorratsgefäßes und der Spitze der Kapillare als mit kurzen Kapillaren und kleinen Höhenunterschieden zu arbeiten.

In diesem Fall muß allerdings dafür gesorgt werden, daß die Raumtemperatur innerhalb gewisser Grenzen konstant bleibt, um den Strömungswiderstand durch die Kapillare nicht zu beeinflussen.

8.3.2. Experimentelles

Die verwendete Arbeitslösung blieb gegenüber den galvanostatischen und potentiostatischen Ein- und Ausschaltexperimenten unverändert. Es wurden auch Messungen ohne Inhibitorzusatz durchgeführt (siehe 8.3.3.).

Wie schon unter 7.4. im theoretischen Teil erwähnt, mußte zunächst die experimentelle Kurve $N_{\text{stat.}} = f(I_p)$ bestimmt werden, wobei $N_{\text{stat.}}$ die stationäre Menge der Radikalanionen ist, welche sich beim Fließen eines Teilstromes $I_p = \beta I_{\text{stat.}}$ im Lösungsraum vor der Meßelektrode befindet. Bei diesem Experiment wird das Potential potentiostatisch konstant gehalten. Daher ist auch β konstant.

Das Experiment wurde folgendermaßen durchgeführt: es wurde zuerst die obere Grenze der Durchströmungsgeschwindigkeit bestimmt,

bei welcher noch keine Wegspülung der Radikale zu beobachten war (vgl. 5.3.). Die Strömungsgeschwindigkeit wurde dann durch Verstellen der Kapillare um ca. 20 % verringert. Ausgehend von diesem Strömungszustand wurde die Strömungsgeschwindigkeit in kleinen Schritten verringert, und nachdem sich der entsprechende stationäre Zustand eingestellt hatte, $I_{\text{stat.}}$ sowie das Arbeitssignal aufgenommen.

Aus der Eichung des Spektrometers (vgl. Abb.17) und aus Gl. (40) konnte schließlich die Kurve $N_{\text{stat.}} = f(I_{\text{stat.}})$ aufgestellt werden. Nach diesem Verfahren ist gewährleistet, daß der untersuchte Bereich der Strömungsgeschwindigkeit auf alle Fälle unter der Wegspülgrenze liegt.

Wie schon im theoretischen Teil eingehend besprochen wurde, muß man, um aus der Kurve $N_{\text{stat.}} = f(I_{\text{stat.}})$ die uns interessierende Kurve $N_{\text{stat.}} = f(I_p)$ zu erhalten, den Wert von β bei diesem konstanten Arbeitspotential von einer anderen Messung her (z.B. Ausschaltverfahren) kennen. Aus stationären Messungen allein kann man nur die relative Potentialabhängigkeit des Stromausbeutefaktors β bestimmen, aber keinen einzelnen Absolutwert. Dies wäre nur dann möglich, wenn Gl.(41) analytisch integrierbar wäre, wie z.B. im Falle einer Abreaktion 1. Ordnung (vgl. 7.4.).

Nachdem die Kurve $N_{\text{stat.}} = f(I_p)$ bestimmt worden war, wurde im Potentialbereich von -700 mV bis -1700 mV (gegen Ag/AgCl in 0,7 n KCl) das Potential schrittweise verändert, wobei jedesmal das gesamte Arbeitssignal aufgenommen und $I_{\text{stat.}}$ abgelesen wurde. Danach wurde β mit Hilfe von Gl.(55) bestimmt.

8.3.3. Ergebnisse

Abbildung 43 zeigt die erhaltene Kurve $N_{\text{stat.}} = f(I_p)$ bei einem konstanten Potential von -1176 mV. Aus potentiostatischen Ausschaltmessungen ergab sich für dieses Potential ein Stromausbeutefaktor β von 27 %, welcher für die Bestimmung von $I_p = \beta I_{\text{stat.}}$ verwendet wurde.

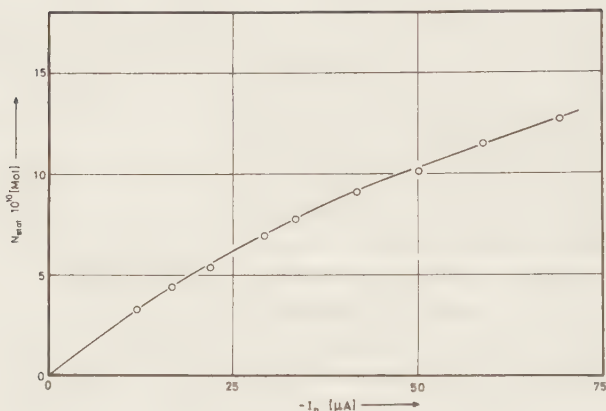


Abb.43 Stationäre Radikalanionenmenge $N_{stat.}$ als Funktion des Produktionsstromes I_p bei der Reduktion von 2-Nitropropan an der Silberamalgamelektrode
 pH=10,56, $\epsilon = -1176$ mV gegen Ag/AgCl in
 0,7 n KCl, $c = 2,7 \cdot 10^{-3} m$, $\beta = 27 \%$

Wie schon im theoretischen Teil diskutiert wurde (vgl.7.4.), spricht die Nichtlinearität der experimentellen Kurve $N_{stat.} = f(I_p)$ dafür, daß die Radikalanionen nicht nach einer Reaktion 1. Ordnung zerfallen. Der konvexe Charakter der Kurve $N_{stat.} = f(I_p)$ läßt erkennen, daß beim Zerfallprozeß in der Lösung noch Reaktionen höherer Ordnungen eine Rolle spielen. Wegen der inhomogenen Konzentrationsverteilung der Radikale im Lösungsraum vor der Meßelektrode könnte die Kurve $N_{stat.} = f(I_p)$ höchstens mit Hilfe von numerischen Verfahren simuliert werden. Hierzu müßten hypothetische Mechanismen durchgerechnet werden.

Abbildung 44 zeigt die Potentialabhängigkeit des Stromausbeute-
faktors β , wie sie aus stationären Messungen erhalten wurde.

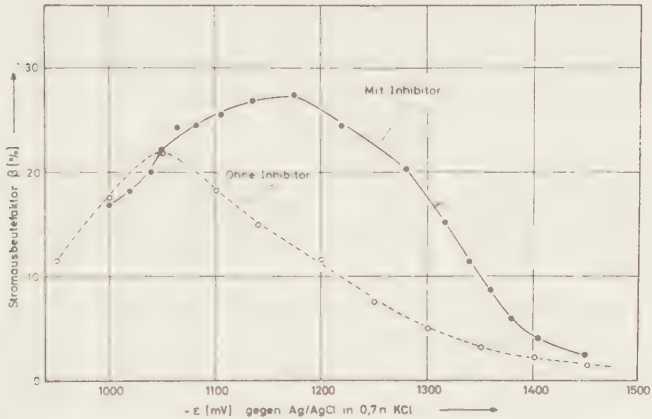


Abb.44 Potentialabhängigkeit des Stromausbeute-
faktors β aus stationären Messungen. Kon-
zentration des 2-Nitropropans zwischen
 10^{-3} und $2 \cdot 10^{-3} \text{ m}$, $\text{pH}=10,56$, mit $7 \cdot 10^{-5} \text{ m}$
Triphenylphosphinoxid als Inhibitor bzw.
ohne Inhibitor

9. Diskussion

9.1. Diskussion der Eichung

Die erste Eichung eines EPR-Spektrometers zur quantitativen Untersuchung von elektrochemisch produzierten Radikalen wurde von Koopmann und Gerischer (6,8) beschrieben, und zwar anhand der sog. in-situ elektrochemischen Reduktion von Nitrobenzol. Voraussetzungen für diese Methode waren erstens eine Abklingreaktion 1. Ordnung der Radikale in der Lösung und zweitens die Reoxidierbarkeit der gebildeten Radikale, welche nach potentiostatischem Umschalten durch Diffusion an die Meßelektrode gelangen.

Im Gegensatz dazu ist die Anwendbarkeit der in dieser Arbeit beschriebenen Eichung völlig unabhängig von den chemischen bzw. elektrochemischen Eigenschaften der Radikale, deren Menge bestimmt werden soll. Der Grund dafür liegt in der Tatsache, daß es sich hier nicht um eine Absolutmessung der Radikalmenge handelt, sondern um eine Vergleichsmethode, wobei Cu^{2+} -Radikale als Standard gewählt wurden. Die Methode beruht auf demselben Prinzip wie bei den Vergleichsverfahren im Falle der im ganzen Küvettenraum homogen verteilten Radikale, deren normierte Absorptionsintensität mit derjenigen einer Standardlösung verglichen wird, wie in der Arbeit von Dohrmann (12), wo Mn^{2+} - bzw. Peroxylamindisulfonat-Lösungen als Standarde benutzt wurden.

Im Falle von homogen verteilten Radikalen kann man durch Vergleich mit einer Standardlösung lediglich die Konzentration der untersuchten Radikale bestimmen. Die Radikalmenge, welche tatsächlich durch das Spektrometer erfaßt wird, ist ohne Interesse, könnte aber durch Bestimmung des Küvettenvolumens, welches sich im Resonator befindet, berechnet werden. Anders aber ist es im Falle von elektrochemisch produzierten instabilen Radikalen, welche im Resonator erzeugt werden und zerfallen, ohne die Zeit zu haben, sich im ganzen Küvettenvolumen homogen zu verteilen. In diesem Fall ist es notwendig, daß das ausgewählte Standardradikal (hier Cu^{2+}) eine bezüglich der z-Achse des Resonators (vgl. Abb. 2) ähnliche Konzentrationsverteilung wie das untersuchte Radikal hat.

Im hypothetischen Fall einer "idealen" Elektrode, d.h. ohne eigenes Volumen und ohne Zuführung, könnte man nach genauer Bestimmung des sich im Resonator befindenden Lösungsvolumens und mit Hilfe des Feldformfaktors die Eichung in Bezug auf einen im ganzen Küvettenvolumen verteilten Standard (z.B. Mn^{2+}) durchführen. Abgesehen von der Schwierigkeit, das betreffende Küvettenvolumen mit genügender Genauigkeit zu bestimmen, ist bei der von uns verwendeten Elektrode die Volumenbeanspruchung der Zuführung erstens asymmetrisch bezüglich der z-Achse des Resonators (Abb.2) und zweitens sehr ungenau zu schätzen. Aus diesen Gründen ist also für die quantitative Bestimmung eines im Resonator elektrochemisch erzeugten Radikals die Anwendung eines ebenfalls im Resonator elektrochemisch produzierten Standards sehr vorteilhaft. Hier sei bemerkt, daß im Falle von elektrochemisch erzeugten Radikalen die Normierung der Absorptionsintensität auf die Stelle höchster Empfindlichkeit des Resonators mit Hilfe des Feldformfaktors völlig berechtigt ist, wenn die Mitte der Elektrodenoberfläche sich im Zentrum des Resonators befindet, unabhängig davon, welches Eigenvolumen die Zuführung beansprucht. Das beruht auf folgender Tatsache: bei relativ kurzen Messungen (im Falle von stabilen Radikalen), sowie bei kurzlebigen Radikalen, kann man annehmen, daß, ausgehend von der Oberfläche der Meßelektrode, die erzeugten Radikale sich hauptsächlich in x-Richtung durch Diffusion bewegen, so daß die Einführung eines Feldformfaktors, welcher nur die Elektrodenlänge berücksichtigt, gerechtfertigt ist.

Die in dieser Arbeit beschriebene Eichung des EPR-Spektrometers wäre auch auf Radikale anwendbar, welche photolytisch mit eng gebündelter Strahlung erzeugt werden. Dies entspräche dem hypothetischen Fall einer "idealen" Elektrode (s.o.). Dabei müßte der Feldformfaktor auf die in z-Richtung beleuchtete Fläche der Küvette bezogen werden.

Die Eichung wäre im Prinzip auch auf die elektrochemische Produktion von Radikalen mit der Apparatur von Adams und Mitarbeitern (3) anwendbar, wobei als Meßelektrode die Oberfläche eines

Quecksilberteiches verwendet wird. In diesem Fall diffundieren allerdings die erzeugten Radikale nur in die z-Richtung. Hier beschränkt sich allerdings die Anwendung der Eichmethode auf Radikale, deren Lebensdauer so kurz ist, daß sie nicht die Zeit haben, in Gebiete geringer Empfindlichkeit des Resonators zu diffundieren-(vorausgesetzt, daß die Oberfläche des Quecksilberteiches dem Punkt $z = 0$ auf Abb.2 entspricht). Dann ist für den Feldformfaktor in Gl. (19) $\eta_1 = 1$ zu setzen. Hätten die Radikale eine so lange Lebensdauer, daß sie in z-Richtung in Gebiete geringerer Empfindlichkeit diffundieren könnten, wäre die Voraussetzung $dN/dz = \text{konst.}$ (siehe Gl. (22)) nicht mehr erfüllt. Zur Bestimmung der Radikalmenge müßte also die Konzentrationsabhängigkeit $c(z)$ bekannt sein. Dies ist im allgemeinen jedoch nicht der Fall, so daß kein entsprechender Feldformfaktor definiert werden kann.

Was die Wahl der für die Eichung verwendeten Elektrodenlänge angeht, so ist zu bemerken, daß ein Kompromiß zwischen zwei gegensätzlichen Kriterien getroffen werden mußte: einerseits sollte die Meßelektrodenoberfläche so groß wie möglich sein, um pro Zeiteinheit eine möglichst große Produktion bzw. Abscheidung von Cu^{2+} -Ionen zu erreichen, um damit das Verhältnis zwischen Meßeffekt und Rauschen zu vergrößern. Andererseits sollte die Stromdichteverteilung auf der Elektrodenoberfläche so homogen wie möglich sein, was nach der Arbeit von Dohrmann und Vetter (9) für eine möglichst kurze Elektrode spricht. Hier sei betont, daß die Berücksichtigung des Feldformfaktors zur Bestimmung der normierten Absorptionsintensität nach Gl. (19) nur dann streng gültig ist, wenn die Radikalproduktion homogen auf der ganzen Elektrodenoberfläche stattfindet. Dies wäre allerdings nur der Fall bei sehr kleinen Stromdichten. Wenn aber die Elektrodenlänge einem Feldformfaktor $\eta_1 \gg 0.95$ entspricht, ist es im Falle der Cu^{2+} -Ionen-Produktion gerechtfertigt, auf eine perfekte Homogenität der Stromdichte zu verzichten, weil praktisch die gesamte Radikalproduktion im empfindlichsten Bereich des Resonators stattfindet. Bei der elektrochemischen Produktion von anderen Radikalen (z.B. organische Radikale) muß aber der Spannungsabfall

längs der Meßelektrode innerhalb von wohl definierten Grenzen (9) bleiben, um zu gewährleisten, daß tatsächlich derselbe elektrochemische Prozeß mit möglichst derselben Stromausbeute auf der ganzen Elektrodenoberfläche stattfindet.

Die Länge der für die Eichmessungen eingesetzten Kupferelektroden betrug $l = 0,35 \text{ cm}$. Mit der spezifischen Leitfähigkeit des Elektrolyten $\kappa = 4 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, der Fläche der Elektrode $f = 0,25 \text{ cm}^2$ und dem Abstand zwischen Elektrodenoberfläche und Küvettenwand $d \approx 4 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$ läßt sich nach $l = \sqrt{(2\kappa d/i) \cdot \Delta U_1}$ der Ohmsche Spannungsabfall ΔU_1 längs der Meßelektrode abschätzen (9). Für $I = 1,17 \text{ mA}$ (Abb.15) ergibt sich ein Wert von $\Delta U_1 = 175 \text{ mV}$ bei Benutzung einer Gegenelektrode. Mit zwei Gegenelektroden reduziert sich ΔU_1 auf die Hälfte. Die recht beträchtlichen Ohmschen Spannungsabfälle bewirken, daß die Auflösung und die Abscheidung von Cu^{2+} -Ionen bevorzugt an den beiden den Gegenelektroden zugewandten Rändern der Meßelektrode abläuft.

Diese Tatsache konnte durch mikroskopische Untersuchung der Meßelektrode bestätigt werden. Diese Inhomogenität des elektrochemischen Umsatzes kann aber noch vernachlässigt werden, da die Empfindlichkeit des H_{102} -Resonators am Ort der Elektrodenkanten nur etwa 3 % kleiner ist als im Zentrum der Elektrode. Der hierdurch eingeführte systematische Fehler reduziert sich weiter, da bei der Berechnung von ΔA nach Gl.(19) der Feldformfaktor η_1 berücksichtigt wurde. Für die Elektrodenlänge von $0,35 \text{ cm}$ ist $\eta_1 = 0,98$ (vgl. Abb.5). An einer solchen Elektrode war innerhalb der angestrebten Genauigkeit der Eichfaktor unabhängig davon, ob mit einer oder zwei Gegenelektroden elektrolysiert wurde.

Der Eichfaktor änderte sich nicht, wenn die Meßelektrode um 180° um die z-Achse verdreht in die Küvette eingesetzt wurde. Signifikante Abweichungen von der Eichgeraden traten jedoch auf, als Meßelektroden von der Länge $0,85 \text{ cm}$ und darüber benutzt wurden.

Was die Empfindlichkeit des Spektrometers während der Eichmessungen angeht, kann man aus Abb.15 folgendes entnehmen:

Das Signal/Rausch-Verhältnis der Kurve (b) von etwa 10 wurde nach einer Meßzeit von ungefähr 14 min erzielt. Das entspricht einer Nachweisempfindlichkeit von etwa $4 \cdot 10^{-9}$ Mol Cu^{2+} -Ionen. Bei einem Signal/Rausch-Verhältnis von 1, bezogen auf die Linienbreite von etwa 141 Oe (zwischen den Punkten maximaler Steigung der Absorptionskurve) ergibt sich eine Empfindlichkeit von etwa $1,7 \cdot 10^{13}$ Spins/Oe. Die relative geringe Empfindlichkeit ist eine Folge der zu kleinen Leistung des verwendeten Klystrons (10 mW) und des Modulationsverstärkers (maximal 10 Oe Modulationsamplitude).

9.2. Diskussion über die Messungen am 2-Nitropropan

Durch die ungünstige Tatsache, daß das 2-Nitropropan ein Tautomeriegleichgewicht zwischen Nitro- und Aciform aufweist, sind alle Konzentrationsangaben mit einem Fehler von $\pm 10\%$ behaftet. Was die Genauigkeit der Bestimmung der Potentialabhängigkeit des Stromausbeutefaktors β angeht, kann man folgendes sagen: der Eichfaktor $K(\text{H}_{\text{O},\text{r}})$ wurde mit einer Genauigkeit von $\pm 2\%$ bestimmt; der Proportionalitätsfaktor p zwischen dem ersten Moment M_1 und der Signalamplitude Y_w wurde ebenfalls mit einer Genauigkeit von $\pm 2\%$ bestimmt. Wenn man bedenkt, daß $(\text{dN}/\text{dt})_{t_0}$ mit einem Fehler um $\pm 10\%$ und die Modulationsamplituden H_m und die Verstärkungsfaktoren (G, S_y, S_A) mit einem Fehler von $\pm 2\%$ versehen sind und auch, daß jeder Meßpunkt von Abb.46 das Ergebnis von durchschnittlich 4 Messungen ist, kommt man auf eine Genauigkeit von $\pm 6\%$ für jeden einzelnen Punkt von Abb.41.

Aus der gemessenen Potentialabhängigkeit des Stromausbeutefaktors β wurde die Teilstromspannungskurve für die Produktion der desorbierten (also im Elektrolyten erscheinenden) 2-Nitropropanradikalanionen berechnet (Abb.45).

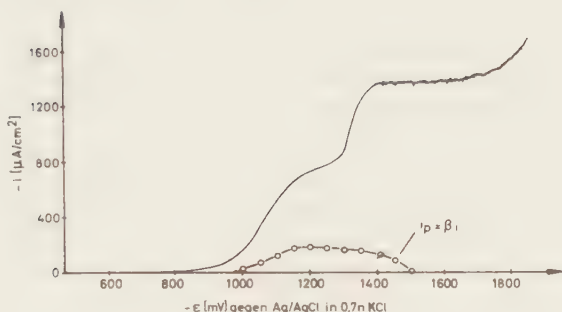


Abb.45 Teilstromspannungskurve für die Produktion von freien 2-Nitropropanradikalanionen durch Reduktion von 2-Nitropropan an der Silberamalgamelektrode

Koopmann hat in seinen Untersuchungen über die Reduktion von Nitrobenzol (32) an der Goldamalgamelektrode eine Potentialabhängigkeit des Stromausbeutefaktors β gefunden, welche mit steigendem negativen Potential stetig von etwa 38 % bis Null verläuft; im Falle des Nitrobenzols durchläuft β kein Maximum, wie es beim 2-Nitropropan der Fall ist (siehe Abb.46). Eine mögliche Erklärung für diesen unterschiedlichen Verlauf von β könnte in den verschiedenen Adsorptionseigenschaften der beiden Verbindungen liegen: Molekeln mit π -Elektronensystemen werden besonders gut adsorbiert, so daß im Falle des Nitrobenzols die Abnahme des Stromausbeutefaktors β ausschließlich auf eine mit steigendem negativen Potential begünstigte direkte elektrochemische Weiterreduktion des adsorbierten Radikalanions zurückgeführt werden kann. Im Falle des 2-Nitropropananions könnten zwei entgegengesetzte Phänomene den Potentialverlauf von β bestimmen: anfänglich wirkt eine negative Polarisierung der Elektrode wegen elektrostatischer Abstoßung von adsorbierten Radikalanionen als β -steigernd bis die Konkurrenzreaktion, d.h. die direkte Weiterre-

duktion des adsorbierten Radikalanions, die Hauptrolle übernimmt und wie bei der Reduktion des Nitrobenzols bei steigendem negativen Potential β verkleinert. Die Tatsache, daß Adsorptionsphänomene eine wesentliche Rolle bei der Größe des Stromausbeutefaktors spielen, wird durch die große Empfindlichkeit von β gegenüber dem Inhibitorzusatz (siehe Abb.42 u. Abb.44) belegt.

Abbildung 46 faßt alle Ergebnisse zusammen, welche bei der Bestimmung der Potentialabhängigkeit des Stromausbeutefaktors β gewonnen wurden.

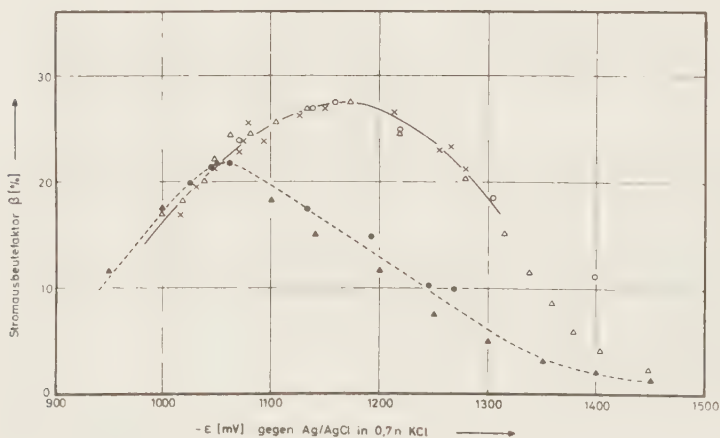


Abb.46 Potentialabhängigkeit des Stromausbeutefaktors β bei der elektrochemischen Produktion von 2-Nitropropanradikalanionen an der Silberamalgam-elektrode. (pH = 10,56)

- x aus galvanostatischen Einschaltmessungen
- o aus Ausschaltmessungen
- Δ aus stationären Messungen

Die gestrichelte Kurve bezieht sich auf Messungen ohne Inhibitorzusatz. In den anderen Fällen wurde mit $7 \cdot 10^{-5} \text{ m}$ Triphenylphosphinoxid gearbeitet.

Aus Abbildung 46 ist folgendes zu entnehmen: Beim Potentialverlauf in negativer Richtung bis etwa -1050 mV ist die Potentialabhängigkeit von β von Inhibitorzusatz unabhängig und steigt annähernd linear von $\beta = 10\%$ bei $\epsilon = -950$ mV, bis $\beta = 22\%$ bei $\epsilon = -1050$ mV. Bei Potentialen negativer als -1050 mV unterscheiden sich dann die Verläufe der beiden Kurven stark: Wenn kein Inhibitor vorhanden ist, durchläuft die Potentialabhängigkeit von β ein Maximum ($\beta = 22\%$ bei $\epsilon = -1060$ mV) und nimmt danach ständig ab, was auf das Einsetzen der direkten elektrochemischen Weiterreduktion von adsorbierten 2-Nitropropanradikalanionen zurückzuführen ist. Diese direkte Weiterreduktion bedingt auch den Anstieg zur zweiten Stufe in der stationären Stromspannungskurve (Abb.30). In Gegenwart von $7 \cdot 10^{-5}$ m Triphenylphosphinoxid als Inhibitor steigt dagegen die Stromausbeute mit negativer werdendem Potential weiter an, bis ein flaches Maximum mit $\beta = 27\%$ bei $\epsilon = -1180$ mV erreicht wird. Bei diesem Potential beginnt die zweite Reduktionsstufe in der Stromspannungskurve (Abb.31).

Der Inhibitorzusatz hemmt also vornehmlich die direkte Weiterreduktion des Radikalanions zum Endprodukt $(\text{CH}_3)_2\text{CH-NH-OH}$. Diese Schlußfolgerung kann schon aus dem Einfluß des Inhibitors auf die stationäre Stromspannungskurve gezogen werden. Sie wird bestätigt durch die gemessene Stromausbeute der Produktion des desorbierten Radikalanions.

Im Potentialbereich von -1000 bis -1300 mV gegen Ag/AgCl in 0,7 n KCl stimmen die aus den drei verschiedenen Verfahren gewonnenen β -Werte gut überein. Bei Potentialen negativer als -1300 mV weicht jedoch die aus den stationären Messungen erhaltene Kurve ziemlich stark in Richtung kleinerer β -Werte ab. Für diesen Bereich stehen allerdings zu wenig Meßpunkte zur Verfügung, um genauere Aussagen über den Verlauf der Potentialabhängigkeit von β machen zu können. Es scheint uns allerdings, daß in dieser Angelegenheit die Ausschaltmessungen mehr Vertrauen verdienen als die stationären Messungen.

10. Zusammenfassung

Es wird zunächst eine Apparatur zur EPR-spektroskopischen Untersuchung von elektrochemisch erzeugten Radikale beschrieben, wobei die Radikale nach der sog. in-situ-Methode unmittelbar im Resonator des Spektrometers produziert werden. Wesentlich bei dieser Apparatur ist, daß eine automatische Steuerung eine periodische Wiederholung des Meßprozesses erlaubt, so daß das Signal/Rausch-Verhältnis des Meßeffektes durch Einsetzen eines Mittelwertrechners vergrößert werden kann.

Mit dieser experimentellen Vorrichtung wurde eine neue Methode zur EPR-spektroskopischen Bestimmung der Menge elektrochemisch erzeugter Radikale entwickelt. Diese Methode beruht auf der Eichung des Spektrometers mit einer coulometrisch gemessenen Menge von Kupfer (II)-Ionen, welche an einer im Hohlraumresonator befindlichen Elektrode erzeugt oder abgeschieden werden. Dabei wird als Meßgröße die sog. normierte Absorptionsintensität verwendet, welche sowohl bezüglich magnetischer Eigenschaften der Radikale (g-Faktor, Spinzahlenzahl S), als auch bezüglich veränderlicher apparativer Parameter normiert ist. Unter diesen letzten sind Verstärkungsfaktoren, Empfindlichkeit des Spektrometers und Elektrodenlänge zu verstehen. Insbesondere werden Veränderungen der Empfindlichkeit des Spektrometers mit einem internen Sekundärstandard kompensiert und verschiedene Elektrodenlängen werden mit Hilfe eines Feldformfaktors berücksichtigt. Die gemessene normierte Absorptionsintensität ist ein Maß für die Menge beliebiger bei Elektrodenreaktionen auftretender Radikalzwischenprodukte, so daß die mit Hilfe der Kupfer(II)-Ionen gewonnene Eichkurve systemunabhängig ist.

Danach wurde die elektrochemische Reduktion von 2-Nitropropan in wäßriger Lösung bei $\text{pH} = 10,56$ an einer Silberamalgam-elektrode untersucht. Das Hauptziel war, mit Hilfe der oben beschriebenen Apparatur und Eichung des Spektrometers, den Stromausbeutefaktor für die Produktion der desorbierten

2-Nitropropanradikalanionen zu bestimmen und dessen Potentialabhängigkeit zu untersuchen. Zu diesem Zweck werden sowohl stationäre als auch instationäre Verfahren beschrieben und angewendet.

Die Potentialabhängigkeit des Stromausbeutefaktors β durchläuft ein Maximum, das etwa dem Einsetzen der zweiten Reduktionsstufe in der stationären Stromspannungskurve der 2-Nitropropanradikalanionen entspricht. Nach voller Ausbildung des Diffusionsgrenzstromes ist β praktisch Null.

In Abwesenheit von Inhibitor entspricht diesem Maximum ein $\beta = 22\%$ bei einem Potential von -1060 mV gegen Ag/AgCl in $0,7$ n KCl. In Gegenwart von $7 \cdot 10^{-5}$ m Triphenylphosphinoxid als Inhibitor erhöht sich dieses Maximum und entspricht $\beta = 27\%$. Bei einem Potential $\epsilon = -1180$ mV durchläuft β ein viel breiteres Maximum mit $\beta = 27\%$ bei $\epsilon = -1180$ mV und fällt dann ziemlich steil auf Null ab. Der Stromausbeutefaktor wird durch den Inhibitorzusatz im gemessenen Potentialbereich erhöht, was auf eine Hemmung der direkten elektrochemischen Weiterreduktion des adsorbierten Radikalanions zurückgeführt wird.

Die Beobachtung eines Maximums in der Potentialabhängigkeit des Stromausbeutefaktors steht im Gegensatz zu den Verhältnissen bei der Reduktion des Nitrobenzols an einer Goldamalgamelektrode, wo von anderen Autoren eine ständige Abnahme mit negativer werdenden Potentialen gefunden wurde. Dieser Unterschied wird qualitativ durch das unterschiedliche Adsorptionsverhalten aromatischer und aliphatischer Nitroverbindungen erklärt.

Literatur

- 1) A.H.Maki und D.H.Geske, J.Chem.Phys. 30, 1356 (1959)
D.H.Geske und A.H.Maki, J.Amer.Chem.Soc. 82, 2671 (1960)
- 2) L.H.Piette, P.Ludwig und R.N.Adams, J.Amer.Chem.Soc. 83,
3909 (1961)
- 3) L.H.Piette, P.Ludwig und R.N.Adams, J.Amer.Chem.Soc. 84,
4212 (1962)
- 4) L.H.Piette, P.Ludwig und R.N.Adams, Anal.Chem. 34, 916
(1962)
- 5) R.N.Adams, J.electroanal.Chem. 8, 151 (1964)
- 6) R.Koopmann und H.Gerischer, Ber.Bunsenges.physik.Chem. 70,
127, (1966)
- 7) R.Hirasawa, T.Mukaibo, H.Hasegawa, N.Odan und T.Maruyama,
J.Phys.Chem. 72, 2541 (1968)
- 8) R.Koopmann und H.Gerischer, Ber.Bunsenges.physik.Chem. 70,
118 (1966)
- 9) J.K.Dohrmann und K.J.Vetter, J.electroanal.Chem. 20, 23
(1969)
- 10) R.E.Visco, Ph.D.Thesis, Univ. of Illinois, 1963
- 11) B.Kastening, Electrochim.Acta, 9, 241 (1964)
- 12) J.K.Dohrmann, Ber.Bunsenges.physik.Chem. 74, 575 (1970)
- 13) I.M.Kolthoff und J.J.Lingane, Polarography. Interscience
Publishers, New York 1952, vol.I, s.52
- 14) D.Kolb, W.Wirths und H.Gerischer, Ber.Bunsenges.physik.
Chem. 73, 148 (1969)
- 15) R.Koopmann und D.Kolb, Ber.Bunsenges.physik.Chem. 73, 284
(1969)
- 16) B.Kastening und L.Holleck, Z.f.Elektrochemie 64, 823 (1960)
- 17) L.Holleck und H.J.Exner, Z.f.Elektrochemie 56, 46 (1952)
- 18) L.Holleck und B.Kastening, Z.f.Elektrochemie 63, 177 (1959)
- 19) L.Holleck, B.Kastening und H.Vogt, Electrochim.Acta 8, 255
(1963)

- 20) L.Holleck und J.Exner, Z.f.Elektrochemie 66, 396 (1962)
- 21) F.Petru, Coll.Czech.Chem.Comm. 12, 620 (1947)
- 22) Handbook of Physics and Chemistry (1968)
- 23) A.M.Hartley, A.G.Hiebert und J.A.Cox, J.electroanal.Chem. 17, 81 (1968)
- 24) B.Lewitch, Acta Physicochim. U.R.S.S. 17, 257 (1942)
- 25) W.Vielstich, Z.f.Elektrochemie 57, 646 (1953)
- 26) A.N.Frumkin, J.electroanal.Chem. 1, 84 (1959)
- 27) A.Eucken, Z.f.Elektrochemie, 38, 341 (1932)
- 28) C.S.Lin, Ind.Engng.Chem. 43, 2136 (1951)
- 29) J.K.Dohrmann, Diss.Freie Univ. Berlin (1968)
- 30) D.J.Ives and G.J.Janz, Reference Electrodes : Theory and Practice, Academic Press, New York and London (1961)
- 31) D.Kolb, Ber.Bunsenges.physik.Chem. 73, 980 (1969)
- 32) R.Koopmann, Diss. T.H. München,(1965)
- 33) M.Plato, AEG Techn.Ber. 11.001 (1964)
- 34) D.J.E.Ingram, Free Radicals as studied by Electron Spin Resonance, Butterworths, London (1958)
- 35) L.S.Singer, J.Appl.Phys. 30, 1463 (1959)
- 36) Handbuch der Galvanotechnik, herausgegeben von H.W.Dettner und J.Elze, Carl Hanser Verlag, München 1964, Band I/2 s.856
- 37) W.A.Schiller, J.K.Dohrmann und K.J.Bachmann, Messtechnik 77, 235 (1969)
- 38) K.J.Vetter, Elektrochemische Kinetik, Springer-Verlag, Berlin,Göttingen,Heidelberg (1961)
- 39) A.Yariv und J.P.Gordon, Rev.Sci.Instr. 32, 462 (1961)

Am 6. April 1944 wurde ich als Sohn des schweizerischen Diplomaten Hans Gallusser und seiner Ehefrau Floriana, geborene Hurni, in Bern (Schweiz) geboren. Nach Schulbesuch in Portugal, Deutschland, Israel, England und Schweiz legte ich das Abitur (altsprachlich) im College Calvin in Genf im Frühjahr 1963 ab. Nach Absolvierung meiner Wehrpflicht immatrikulierte ich mich zum WS 1963/64 an der Eidgenössischen Technischen Hochschule (E.T.H.) Zürich für das Fach Chemie. Das 1. und 2. Diplomvorexamen legte ich 1964 und 1966 ab. Die Diplomarbeit machte ich im Sommer 1967 im Institut für Physikalische Chemie der E.T.H. unter der wissenschaftlichen Leitung von Prof. Dr. H. Günthard über "Digitale Standardisierung von Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren". Das Diplom in Chemie erwarb ich nach den mündlichen Prüfungen im Frühjahr 1968. Die Arbeit an der vorliegenden Dissertation begann ich im WS 1968/69 als Doktorand von Prof. Dr. K.J. Vetter am Institut für Physikalische Chemie der Freien Universität Berlin. Die wissenschaftliche Anleitung übernahm Prof. Dr. J. Dohrmann. Die Dissertation wurde 1971 abgeschlossen.

